

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 11-071521

(43)Date of publication of application : 16.03.1999

(51)Int.Cl.

C08L 83/04
B41M 5/26
C08K 3/00
C08K 5/54
C08L 27/12
C09D 5/00
C09D183/04
C10M107/50
C10M109/02
// C10N 40:36

(21)Application number : 10-002236

(22)Date of filing : 08.01.1998

(71)Applicant : FUJI XEROX CO LTD

(72)Inventor : TORIGOE KAORU
KOBAYASHI TOMOO
KANAZAWA YOSHIO

(30)Priority

Priority number : 09166423 Priority date : 23.06.1997 Priority country : JP

(54) LUBRICANT-RELEASING MATERIAL COMPOSITION, LUBRICANT-RELEASING MATERIAL, PRODUCTION OF LUBRICANT-RELEASING MEMBRANE, LUBRICANT-RELEASING MEMBRANE, MEMBER FOR FIXATION, FIXING DEVICE, AND COLOR IMAGE FORMATION

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain the subject composition that retains good lubricity, mold-releasing properties, heat resistance and safety intrinsic to silicone materials, manifests excellent adhesion to other materials and is useful in the fields of electrophotography by admixing a reactive silane compound and silicone oil thereto.

SOLUTION: This lubricant and mold-releasing composition includes (A) a reactive silane compound (for example, a fluorine-containing silane compound, an isocyanate-silane compound or an alkoxy-silane compound) and (B) silicone-oil (for example, silanol-modified, carboxy-modified or amino-modified product), when necessary, in addition (C) a mold-releasing agent such as a silicone resin, a fluororesin, or polyethylene or bee wax and (D) a solid lubricant such as boron nitride, graphite or molybdenum disulfide.

LEC) STATUS

[Date of request for examination]

16.10.2002

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

BEST AVAILABLE COPY

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平11-71521

(43) 公開日 平成11年(1999) 3月16日

(51) Int.Cl. ⁸	識別記号	F I
C 0 8 L 83/04		C 0 8 L 83/04
B 4 1 M 5/26		C 0 8 K 3/00
C 0 8 K 3/00		5/54
5/54		C 0 8 L 27/12
C 0 8 L 27/12		C 0 9 D 5/00
		G

審査請求 未請求 請求項の数26 O L (全 27 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号	特願平10-2236	(71) 出願人	000005496 富士ゼロックス株式会社 東京都港区赤坂二丁目17番22号
(22) 出願日	平成10年(1998) 1月8日	(72) 発明者	鳥越 薫 神奈川県南足柄市竹松1600番地 富士ゼロックス株式会社内
(31) 優先権主張番号	特願平9-166423	(72) 発明者	小林 智雄 神奈川県南足柄市竹松1600番地 富士ゼロックス株式会社内
(32) 優先日	平9 (1997) 6月23日	(72) 発明者	金澤 祥雄 神奈川県足柄上郡中井町境430グリーンテクナかい富士ゼロックス株式会社内
(33) 優先権主張国	日本 (J P)	(74) 代理人	弁理士 中島 淳 (外4名)

(54) 【発明の名称】 潤滑離型材料用組成物、潤滑離型材料、潤滑離型膜の作製方法、潤滑離型膜、定着用部材、定着装置、およびカラー画像形成方法

(57) 【要約】

【課題】 金属、セラミックス、ガラス、プラスチック、ゴム、紙などから構成される部材表面に化学結合により部材との密着性に優れた潤滑離型膜を形成するための潤滑離型材料用組成物を提供することであり、さらに、これを用いた潤滑離型材料、潤滑離型膜の作製方法、潤滑離型膜、定着用部材、定着装置、およびカラー画像形成方法を提供すること。

【解決手段】 反応性シラン化合物とシリコンオイルとを含む潤滑離型材料用組成物であり、さらに、これを用いた潤滑離型材料、潤滑離型膜の作製方法、潤滑離型膜、定着用部材、定着装置、およびカラー画像形成方法である。

(2)

特開平 11-71521

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 反応性シラン化合物とシリコンオイルとを含む潤滑離型材料用組成物。

【請求項 2】 前記反応性シラン化合物が、フッ素含有シラン化合物、イソシアネートシラン化合物、アルコキシシラン化合物、シランカップリング剤、および SiH 基を持つシラン化合物からなる群から選ばれた少なくとも 1 種であることを特徴とする請求項 1 に記載の潤滑離型材料用組成物。

【請求項 3】 前記シリコンオイルが、分子中に反応性基を有する変性シリコンオイルであることを特徴とする請求項 1 または 2 に記載の潤滑離型材料用組成物。

【請求項 4】 前記分子中に反応基を有する変性シリコンオイルが、シラノール変性シリコンオイル、カルボキシ変性シリコンオイル、アミノ変性シリコンオイル、および分子中に複数の反応基を持つ変性シリコンオイルからなる群から選ばれた少なくとも 1 種であることを特徴とする請求項 3 に記載の潤滑離型材料用組成物。

【請求項 5】 反応性シラン化合物に対する変性シリコンオイルの存在量を化学当量以上にすること特徴とする請求項 1 から 4 のいずれか一項に記載の潤滑離型材料用組成物。

【請求項 6】 変性シリコンオイルの粘度が室温で 5 ～ 15,000 cP であることを特徴とする請求項 1 から 5 のいずれか一項に記載の潤滑離型材料用組成物。

【請求項 7】 シリコン樹脂、フッ素樹脂、またはシリコンモノマーとフッ素を含有するモノマーとの共重合体、シリコン樹脂やフッ素樹脂のアクリル樹脂やポリエステル樹脂などによる変性体、ポリエチレン、ポリプロピレン、カルナバワックス、密ロウ、モンタンワックス、パラフィンワックス、ミクロクリスタリンワックスからなる群から選ばれた少なくとも 1 種の離型剤を含有することを特徴とする請求項 1 から 6 のいずれか一項に記載の潤滑離型材料用組成物。

【請求項 8】 前記シリコン樹脂が硬化型シリコン樹脂であることを特徴とする請求項 7 に記載の潤滑離型材料用組成物。

【請求項 9】 窒化ホウ素、黒鉛、二硫化モリブデン、二硫化タングステン、フッ化黒鉛、ポリテトラフルオロエチレン、ポリトリフルオロエチレン、ポリアミド、ポリアセタール、ポリエチレンからなる群から選ばれた少なくとも 1 種の固体潤滑剤を含有することを特徴とする請求項 1 から 8 のいずれか一項に記載の潤滑離型材料用組成物。

【請求項 10】 前記反応性シラン化合物に対する前記シリコンオイルの添加量が、前記シリコンオイルの化学当量以上であることを特徴とする請求項 1 から 9 のいずれか一項に記載の潤滑離型材料用組成物。

【請求項 11】 前記離型剤の添加量が、他の成分の固

形分に対し、固形分比で 1 重量%以上 90 重量%以下であることを特徴とする請求項 7 から 10 のいずれか一項に記載の潤滑離型材料用組成物。

【請求項 12】 前記固体潤滑剤の添加量が、他の成分の固形分に対し、固形分比で 1 重量%以上 90 重量%以下であることを特徴とする請求項 9 から 11 のいずれか一項に記載の潤滑離型材料用組成物。

【請求項 13】 導電性材料を含有することを特徴とする請求項 1 から 12 のいずれか一項に記載の潤滑離型材料用組成物。

【請求項 14】 請求項 1 から 13 のいずれか一項に記載の潤滑離型材料用組成物から得られた潤滑離型材料。

【請求項 15】 請求項 1 から 13 のいずれか一項に記載の潤滑離型材料用組成物から得られた潤滑離型材料であって、反応性シラン化合物とシリコンオイルとの反応生成物を含むことを特徴とする請求項 14 に記載の潤滑離型材料。

【請求項 16】 請求項 14 または 15 に記載の潤滑離型材料を基体に塗布または含浸させ、該基体と反応させることにより皮膜形成する潤滑離型膜の作製方法。

【請求項 17】 室温放置、加熱、光照射からなる群から選ばれた少なくとも一つの処理を施して、前記潤滑離型材料を前記基体と反応させることにより皮膜形成する請求項 16 に記載の潤滑離型膜の作製方法。

【請求項 18】 前記基体表面に、あらかじめ、光照射、オゾン照射、放射線、高温加熱、酸化剤処理からなる群から選ばれた少なくとも一つの処理を施したことを特徴とする請求項 16 または 17 に記載の潤滑離型膜の作製方法。

【請求項 19】 請求項 16 から 18 のいずれか一項に記載の方法により作製された潤滑離型膜。

【請求項 20】 基体上に、請求項 14 または 15 に記載の潤滑離型材料からなる離型層を表面層として有することを特徴とする定着用部材。

【請求項 21】 離型層中に、微粒子を含有していることを特徴とする請求項 20 に記載の定着用部材。

【請求項 22】 離型層中に導電性材料を含有していることを特徴とする請求項 20 に記載の定着用部材。

【請求項 23】 離型層表面に、シリコンオイルが塗布されていることを特徴とする請求項 20 から 22 のいずれか一項に記載の定着用部材。

【請求項 24】 基体が、ロール状あるいはベルト状であることを特徴とする請求項 20 から 23 のいずれか一項に記載の定着用部材。

【請求項 25】 請求項 20 から 24 のいずれか一項に記載の定着用部材を有することを特徴とする定着装置。

【請求項 26】 少なくともカラー着色剤および結着樹脂からなるトナーを用いて、カラートナー画像を記録体上に形成し、該カラートナー画像が形成された記録体に、請求項 20 から 24 のいずれか一項に記載の定着用

(3)

特開平11-71521

部材を用いて熱および圧力を付与し、前記記録体上に前記カラートナー画像を定着することにより、カラー画像を得ることを特徴とするカラー画像形成方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、潤滑離型材料用組成物、潤滑離型材料、これを用いた潤滑離型膜の作製方法および潤滑離型膜に関するものである。さらに詳しくは、金属、セラミックス、プラスチック、ガラス、ゴム、紙などから構成される種々の接触、摺動する部材表面に潤滑離型膜を形成することにより、これらの部材が他の部材と接触あるいは摺動する場合、その接触抵抗、摺動抵抗を低減させると同時に、他の物質の付着、混入防止を図るための潤滑離型材料用組成物、潤滑離型材料、これを用いた潤滑離型膜の作製方法および潤滑離型膜に関するものである。また、本発明は、電子写真複写機、プリンター、ファクシミリ等の電子写真プロセスを利用した画像形成装置における定着用部材と、これを用いた定着装置さらにカラー画像形成方法に関する。

【0002】

【従来の技術】金属、セラミックス、プラスチック、ガラス、ゴムなどで構成されている部材表面は、他の部材との接触や摺動により、その表面が削られ、表面が凹凸になると同時に、性能劣化していくことが知られている。特に、高速で摺動する部材や大きなトルクがかかるものなどでは、この摩擦により寿命が決定されている。

【0003】これら摩擦による性能劣化を防止するため従来から潤滑油などを部材表面に付与することにより潤滑性を向上させ、摩擦低減を実現している。しかしながら、部材表面への潤滑油の付与は、潤滑油による部材の汚れ、作業環境の悪化などをもたらし、さらに潤滑性を維持するためには潤滑油を常に供給し続けなければならないなどの問題がある。

【0004】また、金属、セラミックス、ガラス、プラスチック、ゴムなどで構成されている部材が高温で、他の部材と接触、摺動する場合は潤滑剤そのものの耐熱性が問題となり、耐熱性に優れた固体潤滑剤などを用いることもできる。しかしながら、固体潤滑剤のみで皮膜形成するためには真空系でのスパッタリングや蒸着などが必要となり、装置の大型化とコストの増大をもたらす。また、固体潤滑剤は液体潤滑剤に比べ潤滑性能に劣る場合が多い。さらに、複雑な形状の部材への着膜も困難となるなどの問題がある。

【0005】金属加工の分野では、従来、プレス加工等する際には潤滑油を使用していたが、近年、環境問題対策と脱脂工程省略によるコストダウンの観点から、潤滑性の樹脂皮膜を備えた表面処理金属板によるオイルレスのプレス加工が行われている。例えば、特開平2-289877号、特開平7-308632号などでは、熱硬化性樹脂中に固体潤滑剤を添加し、これを被覆すること

により金属性ロール表面の耐摩耗性、耐熱性、耐油性、および熱伝達応答性などの向上を図っている。

【0006】しかしながら、これらの熱硬化性樹脂は金属表面との接着性が低く、またそれ自身の強度も弱いいため、かなり厚膜化して利用しているが、他の部材との接触や摺動などにより摩擦しやすく、また金属との界面の接着性が乏しいことにより、金属との界面からはがれやすいなど、耐摩耗性皮膜としては十分ではなかった。

【0007】また、電子機器の分野、特に、電子写真や磁気記録といった記録装置の分野では、各種装置の構成部材の表面材料には、耐摩耗性、潤滑性、低付着性、耐熱性などが要求される。

【0008】電子写真複写機、プリンター、ファクシミリなどの電子写真方式を利用した画像情報記録装置においては、記録体上の未定着トナー画像を接触加熱する、いわゆる加熱定着装置に用いられる定着ロールや定着用ベルトは、それらが加熱された状態で接触、摺動される。そこで、定着ロールや定着用ベルトの表面へのトナーの付着防止とその表面摩擦を低減するため、従来、シリコンオイル等の潤滑油を使用している。かかるシリコンオイル等の潤滑油は、定着ローラに画像が転移してしまう、いわゆるオフセット現象を防止する働きをも有する。

【0009】また、透明フィルム等の記録体上の画像を定着させ投影画像として用いる場合には、彩度の低い暗い投影画像にならぬようにトナー画像の凹凸を小さくし、光散乱を防止する必要がある。そのためには、定着時に十分な熱と圧力を加えることが必要になる。特に、複数色のトナーを溶融混色させる場合には、さらに十分な熱と圧力の供給が必要である。しかし、画像濃度の低い部分、ドットやラインなどの部分を平滑にしようとして、十分な熱を供給しようすると画像濃度の高い部分でオフセットが発生してしまうために、オフセット防止上ローラへのオイル塗布は避けられない状況にある。

【0010】しかしながら、オフセット現象を防止するために、ローラ表面にオイルを塗布すると、定着後の記録体にはオイルが付着し、記録体がベト付いたり、記録体への筆記性やテープ等による他部材への貼り付けができない問題があった。記録体がベト付いたり、記録体への筆記性やテープ等による他部材への貼り付けができない問題に対しては、ローラ表面にオイルを塗布しないか、あるいは極力少ない量のオイルを塗布した定着器を用いればよい。オイルをなくした（オイルレス）定着器にすることによって、オイル供給装置（オイル塗布部材、オイル貯蔵部分など）がなくなり装置の小型化ができ、また何よりもこれ自身消耗品であるため、使用者に対してコストなどの負担をなくすることができる利点がある。

【0011】しかしながら、潤滑剤としてのオイルを無くしていくと、ロールやベルトへ記録体が巻き付くこと

(4)

特開平11-71521

を防ぐために設置されている剥離爪が、その表面を傷つけ摩耗させるため、その部分の定着が不十分になり筋状の定着ムラを引き起こす。これら上記問題を解決させるためには、ローラ表面にオイルを塗布しなくても潤滑性を持った強い層があり、あるいは極力少ない量でオフセットさせずに記録体にトナー画像を定着させるような、オイルレスと定着性を両立させる定着システムが要求される。

【0012】オイルレス定着用ロールとしては特開昭61-186975号および特開昭61-284784号公報などに、シロキサン系生ゴムを使用したものがあるが、維持性が悪く、さらに昨今利用されているカラートナーにおいては上記問題点はほとんど解決されない。

【0013】また、特開平7-210019号公報には、エンドレスベルトを使用した定着装置の一部にエンドレスベルト冷却装置を設け、トナーが冷却したあと記録体と分離させオフセットを防止させている。この方法では余分な冷却装置の容積が必要となり、また、冷却時間が必要なことから高速化には適さない。またこのようなエンドレスベルトを使用した定着装置においては、ベルト裏面側にも離型性がないとベルトの駆動力に比べて、定着用ベルトと発熱体、およびベルト保持体などとの摩擦力が大きく、ベルトがスリップする現象が起こり、定着不良や画像のずれを起こすなどの問題がある。特公平6-079187号公報には、セラミックヒータなどの加熱媒体との間に耐熱潤滑流体を介在させることが提案されている。しかしながら、潤滑流体を安定して一定量供給したり、潤滑流体のみで定着用ベルトの摺動性の安定化や摩耗を低減することは難しく、長時間での駆動により潤滑流体が高温での酸化などにより性能劣化してしまうといった問題がある。

【0014】定着ロールや定着用ベルトの他にも電子写真方式を利用した画像情報記録装置においては、各種の構成部材の表面材料に、耐摩耗性、潤滑性、低付着性、耐熱性などが要求される。

【0015】例えば、特開平3-252679号、特開平4-24669号、特開平4-24676号、特開平4-43380号、特開平4-149452号、特開平4-149453号、特開平4-194867号、特開平4-298758号などの公報では電子写真方式で用いられている現像ロール表面に固体潤滑剤を含有した樹脂層を形成し、トナーやキャリアとの接触による汚染の防止を図っている。また、特開平4-303861号公報では、帯電部材表面に層状固体潤滑剤を含有することが提案されている。しかしながら、これらの方法においても、基体表面との接着性が低く、摩耗しやすいという樹脂と固体潤滑剤の混合系の問題点を抱えており、さらに、樹脂により表面抵抗などの性能を変化させてしまうなどの問題もある。

【0016】また、電子写真方式に用いられる有機感光

体(OPC)においても、その表面摩耗は、感光体寿命を決定する重要な要因であり、従来、表面保護層の検討や電荷輸送層の樹脂を摩耗に強いものに変更するなどの検討がされてきた。しかしながら、摩耗に対して十分な耐久性を有するものは得られておらず、しかも表面保護層による電気特性の悪化などが問題となっており、ほとんど実用化されていないのが現状である。

【0017】磁気記録では、シート状、あるいはディスク状の磁気記録媒体に磁気ヘッドを接触、あるいは接近させ磁化の向きを検出することにより磁気記録再生を行っているため、磁気記録媒体には黒鉛やポリテトラフルオロエチレンなどのような、磁気ヘッドとの接触、摺動に対して潤滑性を持った表面材料が用いられている。しかしながら、潤滑性を持った表面材料を用いるだけでは、潤滑性が不十分である。

【0018】そこで、フロッピーディスクなどでは、シリコンオイルやフッ素系オイル等の潤滑油も併用されているが、長期間の使用では潤滑性能や記録情報の劣化が起こるという問題があった。

【0019】また、ハードディスクなどでは、空気浮上方式の磁気記録再生技術が、利用されている。空気浮上方式の磁気記録再生技術とは、特開昭49-121514号公報に記載されているごとく、磁気記録媒体の走行により生じる空気流によつて、いわゆる空気ベアリングを形成させることにより、磁気記録媒体上に磁気ヘッドスライダを接触させることなく、浮上させた状態で記録再生を行う方式のものである。これら空気浮上方式の磁気記録装置においては、記録密度を高密度化するためには、磁気ヘッドと磁気記録媒体とをより近くに接近させる必要がある。しかし、空気平均自由行程は $0.064\mu\text{m}$ であり、磁気ヘッドスライダと磁気記録媒体との間に存在する空気層の厚さ(浮上量)が、 $0.064\mu\text{m}$ より小さくなった場合には、空気層に存在する空気分子の数が少なくなり空気の圧力が発生しにくくなる。また、磁気ヘッドとの接触による摺動破壊の危険性が伴う。したがって、空気層の厚さ(浮上量)を $0.064\mu\text{m}$ 以下に小さくすることは困難であり、高記録密度化に限界があるという問題があった。

【0020】磁気記録媒体は、記録後には磁気ヘッドから引き離す必要がある。しかし、記録材料を平坦化すると磁気ヘッドに吸着してしまい引き離すことが困難になるという問題があり、従来、材料表面にテクスチャー処理(表面に微少な凹凸を形成する)を行ない、これに対処している。しかしながら、これは磁気ヘッドと磁気記録媒体との接近には不都合であり、これら処理を行わずにヘッドの吸着を防止することが求められている。

【0021】このように、各種の分野で耐摩耗性、潤滑性、低付着性、耐熱性に優れた表面材料が求められているものの、従来使用されている表面材料は、それぞれ問題点を抱えており、これらを満足する表面材料は見いだ

(5)

特開平11-71521

されていない。

【0022】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、従来の技術における実情に鑑み、上述のごとき問題点を解決することを目的としてなされたものである。即ち、本発明の目的は、金属、セラミックス、ガラス、プラスチック、ゴム、紙などから構成される部材表面に化学結合により部材との密着性に優れた潤滑離型膜を形成するための潤滑離型材料用組成物およびこれから得られる潤滑離型材料を提供することである。また、本発明の目的は、厚膜化、潤滑離型性能の向上、表面硬度・表面抵抗の制御のために、さらに、離型剤、固体潤滑剤、導電性材料を添加可能な潤滑離型材料用組成物を提供することである。また、本発明の目的は、本発明の潤滑離型材料を用いた、簡易な潤滑離型膜の作製方法を提供することである。さらに、本発明の目的は、耐摩耗性、耐熱性および低付着性という固体潤滑膜の特長と潤滑性能に優れるという液体潤滑膜の特長を併せもつ潤滑離型膜を提供することである。

【0023】さらに、具体的には例えば、電子写真複写機、プリンター、ファクシミリなどの電子写真方式を利用した画像情報記録装置においては、その定着用部材でのトナーとの低付着性と摩耗の低減、定着用ベルトの駆動トルク低減による走行安定性の確保を図り、その現像ロールでのトナー、キャリヤ付着による汚染の防止を図り、その帯電部材やOPCではトナーや紙粉などによる汚染の防止、摩耗の低減を図ることを目的とする。また、定着器がオイルレスであっても、オフセットが生じず、分離爪による摩耗が少なく長期に渡って安定したカラー画像を得ることができる電子写真用の定着用部材、およびこの定着用部材を用いてカラー画像形成する方法を提供することを目的とする。

【0024】磁気記録媒体では、磁気記録媒体の潤滑性能向上、記録安定化、さらに、磁気ヘッドスライダと磁気記録媒体との間隔を近接させ、しかも磁気記録媒体を高速で走行させても、磁気ヘッドスライダや磁気ヘッドおよび磁気記録媒体を摩耗損傷させることなく、安定して記録再生が行える、信頼性の高い超高密度磁気記録媒体を提供することを目的とする。

【0025】

【課題を解決するための手段】本発明者等は鋭意研究を重ねた結果、反応性シラン化合物とシリコンオイルとを含む潤滑離型材料用組成物により上記の目的を達成できることを見出し、本発明を完成した。即ち本発明は、(1) 反応性シラン化合物とシリコンオイルとを含む潤滑離型材料用組成物である。

(2) 前記反応性シラン化合物が、フッ素含有シラン化合物、イソシアネートシラン化合物、アルコキシシラン化合物、シランカップリング剤、およびSiH基を持つシラン化合物からなる群から選ばれた少なくとも1種で

あることを特徴とする(1)に記載の潤滑離型材料用組成物である。

【0026】(3) 前記シリコンオイルが、分子中に反応性基を有する変性シリコンオイルであることを特徴とする(1)または(2)に記載の潤滑離型材料用組成物である。

(4) 前記分子中に反応基を有する変性シリコンオイルが、シラノール変性シリコンオイル、カルボキシ変性シリコンオイル、アミノ変性シリコンオイル、および一分子中に複数の反応基を持つ変性シリコンオイルからなる群から選ばれた少なくとも1種であることを特徴とする(3)に記載の潤滑離型材料用組成物である。

【0027】(5) 反応性シラン化合物に対する変性シリコンオイルの存在量を化学当量以上にすること特徴とする(1)から(4)のいずれか一項に記載の潤滑離型材料用組成物である。

(6) 変性シリコンオイルの粘度が室温で5~15,000cPであることを特徴とする(1)から(5)のいずれか一項に記載の潤滑離型材料用組成物である。

【0028】(7) シリコン樹脂、フッ素樹脂、またはシリコンモノマーとフッ素を含有するモノマーとの共重合体、シリコン樹脂やフッ素樹脂のアクリル樹脂やポリエステル樹脂などによる変性体、ポリエチレン、ポリプロピレン、カルナバワックス、密ロウ、モンタンワックス、パラフィンワックス、マイクロクリスタリンワックスからなる群から選ばれた少なくとも1種の離型剤を含有することを特徴とする(1)から(6)のいずれか一項に記載の潤滑離型材料用組成物である。

(8) 前記シリコン樹脂が硬化型シリコン樹脂であることを特徴とする(7)に記載の潤滑離型材料用組成物である。

【0029】(9) 窒化ホウ素、黒鉛、二硫化モリブデン、二硫化タングステン、フッ化黒鉛、ポリテトラフルオロエチレン、ポリトリフルオロエチレン、ポリアミド、ポリアセタール、ポリエチレンからなる群から選ばれた少なくとも1種の固体潤滑剤を含有することを特徴とする(1)から(8)のいずれか一項に記載の潤滑離型材料用組成物である。

(10) 前記反応性シラン化合物に対する前記シリコンオイルの添加量が、前記シリコンオイルの化学当量以上であることを特徴とする(1)から(9)のいずれか一項に記載の潤滑離型材料用組成物である。

【0030】(11) 前記離型剤の添加量が、他の成分の固形分に対し、固形分比で1重量%以上90重量%以下であることを特徴とする(7)から(10)のいずれか一項に記載の潤滑離型材料用組成物である。

(12) 前記固体潤滑剤の添加量が、他の成分の固形分に対し、固形分比で1重量%以上90重量%以下であることを特徴とする(9)から(11)のいずれか一項に

(6)

特開平11-71521

記載の潤滑離型材料用組成物である。

【0031】(13)導電性材料を含有することを特徴とする(1)から(12)のいずれか一項に記載の潤滑離型材料用組成物である。

(14)(1)から(13)のいずれか一項に記載の潤滑離型材料用組成物から得られた潤滑離型材料である。

【0032】(15)(1)から(13)のいずれか一項に記載の潤滑離型材料用組成物から得られた潤滑離型材料であって、反応性シラン化合物とシリコンオイルとの反応生成物を含むことを特徴とする(14)に記載の潤滑離型材料である。

(16)(14)または(15)に記載の潤滑離型材料を基体に塗布または含浸させ、該基体と反応させることにより皮膜形成する潤滑離型膜の作製方法である。

【0033】(17)室温放置、加熱、光照射からなる群から選ばれた少なくとも一つの処理を施して、前記潤滑離型材料を前記基体と反応させることにより皮膜形成する(16)に記載の潤滑離型膜の作製方法である。

(18)前記基体表面に、あらかじめ、光照射、オゾン照射、放射線、高温加熱、酸化剤処理からなる群から選ばれた少なくとも一つの処理を施したことを特徴とする(16)または(17)に記載の潤滑離型膜の作製方法である。

【0034】(19)(16)から(18)のいずれか一項に記載の方法により作製された潤滑離型膜である。

(20)基体上に、(14)または(15)に記載の潤滑離型材料からなる離型層を表面層として有することを特徴とする定着用部材である。

【0035】(21)離型層中に、微粒子を含有していることを特徴とする(20)に記載の定着用部材である。

(22)離型層中に導電性材料を含有していることを特徴とする(20)に記載の定着用部材である。

【0036】(23)離型層表面に、シリコンオイルが塗布されていることを特徴とする(20)から(22)のいずれか一項に記載の定着用部材である。

(24)基体が、ロール状あるいはベルト状であることを特徴とする(20)から(23)のいずれか一項に記載の定着用部材である。

【0037】(25)(20)から(24)のいずれか一項に記載の定着用部材を有することを特徴とする定着装置である。

(26)少なくともカラー着色剤および結着樹脂からなるトナーを用いて、カラートナー画像を記録体上に形成し、該カラートナー画像が形成された記録体に、(20)から(24)のいずれか一項に記載の定着用部材を用いて熱および圧力を付与し、前記記録体上に前記カラートナー画像を定着することにより、カラー画像を得ることを特徴とするカラー画像形成方法である。

【0038】本発明によれば、シリコン材料が持つて

いる潤滑性、低付着性(離型性)、耐熱性、材料安全性などの機能性を最大限発揮させながら、逆に潤滑離型膜として利用する場合、問題となる他部材への低付着性を、シラン化合物と部材との化学反応による強い結合による接着性向上により克服することができる。さらに、潤滑離型膜中に離型剤や固体潤滑剤、導電性材料などを混入させることにより潤滑離型膜に要求される性能を満足させることができる。また、その表面形状を自由に制御できるため潤滑離型特性の向上や逆に表面形状を利用した付着性制御、光透過性などの光学特性なども制御可能となる。

【0039】

【発明の実施の形態】以下、本発明の潤滑離型材料用組成物、潤滑離型材料、これを用いた潤滑離型膜の作製方法および潤滑離型膜について詳しく説明する。

【0040】(潤滑離型材料用組成物)まず、本発明の潤滑離型材料用組成物については、反応性シラン化合物とシリコンオイルとが含まれている。本発明の潤滑離型材料用組成物からなる潤滑離型材料を適当な基体の表面に塗布または含浸させた場合、反応性が高いシラン化合物が基体表面と化学反応することにより基体表面と強力な結合を形成し、同時にシリコンオイルとも化学反応することにより、基体表面に皮膜を形成する。

【0041】本発明において反応性シラン化合物とは、ヒドロキシル基やアミノ基等の反応性水素を持った基体表面およびシリコンオイルと反応することができる化合物をいい、その構造中に、基体表面およびシリコンオイルと反応するための官能基を有することが必要とされる。

【0042】本発明における反応性シラン化合物としては、基体表面およびシリコンオイルと反応することができるシラン化合物であれば特に制限はないが、フッ素含有シラン化合物、イソシアネートシラン化合物、アルコキシシラン化合物、シランカップリング剤、SiH基を持つシラン化合物が好ましく用いられる。その中でも、反応性の点で、官能基としてメトキシ基あるいはイソシアネート基を有するものが好ましく、それらが3官能基以上含まれているものが、さらに好ましい。

【0043】基体に紙を用いた場合には、これら化合物中に反応性の塩素原子が含まれると塩素原子に起因して生成される塩酸によって紙がおかされ、保存などの取扱いが困難になるので、塩素原子を含まないことが望ましい。これら化合物は用紙内に通常含まれる填料であるタルクやクレイ(カオリン)、炭酸カルシウムなどの無機微粒子との反応性も高く、パルプ繊維とともに硬化し、用紙内に固定させる役目も果たす。

【0044】フッ素含有シラン化合物には、例えばCF₃(CH₂)₂Si(OCH₃)₃、C₆F₁₃C₂H₄SiCl₃、C₆F₁₃C₂H₄Si(OCH₃)₃、C

(7)

特開平11-71521

7 F₁₅CONH(CH₂)₃Si(OC₂H₅)₃、C₈F₁₇C₂H₄SiCl₃、C₈F₁₇C₂H₄Si(OCH₃)₃、C₈F₁₇C₂H₄SiCH₃Cl₂、C₈F₁₇C₂H₄SiCH₃(OCH₃)₂、C₈F₁₇C₂H₄Si(ON=C(CH₃)(C₂H₅))₃、C₉F₁₉C₂H₄Si(OCH₃)₃、C₉F₁₉C₂H₄Si(NCO)₃、(NCO)₃SiC₂H₄C₆F₁₂C₂H₄Si(NCO)₃、C₉F₁₉C₂H₄Si(C₂H₅)(OCH₃)₂、(CH₃O)₃SiC₂H₄C₈F₁₆C₂H₄Si(OCH₃)₃、(CH₃O)₂(CH₃)SiC₉F₁₈C₂H₄Si(CH₃)(OCH₃)₂等、およびこれら化合物の加水分解物あるいは部分縮合物等が例示でき、その中で特に、官能基として、メトキシ基あるいはイソシアネート基を有し、それらが3官能基以上含まれているものが好ましい。

【0045】イソシアネートシラン化合物類としては(CH₃)₃SiNCO、(CH₃)₂Si(NCO)₂、CH₃Si(NCO)₃、ビニルシリルトリイソシアネート、C₆H₅Si(NCO)₃、Si(NCO)₄、C₂H₅OSi(NCO)₃、C₈H₁₇Si(NCO)₃、C₁₈H₃₇Si(NCO)₃、(NCO)₃SiC₂H₄Si(NCO)₃等が例示できる。その中で特に、官能基であるイソシアネート基が3官能基以上含まれているものが好ましい。

【0046】アルコキシシラン化合物としては一部SiH基を持つシラン化合物を含むが、Si(OC₂H₅)₄、CH₃Si(OCH₃)₃、HSi(OCH₃)₃、(CH₃)₂Si(OCH₃)₂、CH₃SiH(OCH₃)₂、C₆H₅Si(OCH₃)₃、Si(OC₂H₅)₄、CH₃Si(OC₂H₅)₃、(C₂H₅)₂Si(OC₂H₅)₂、H₂Si(OC₂H₅)₂、C₆H₅Si(OC₂H₅)₃、(C₂H₅)₂CHCH₂Si(OCH₃)₃、CH₃(CH₂)₅Si(OCH₃)₃、CH₃(CH₂)₇Si(OC₂H₅)₃、CH₃(CH₂)₁₁Si(OC₂H₅)₃、CH₃(CH₂)₁₅Si(OC₂H₅)₃、C₆H₅(CH₂)₁₇Si(OC₂H₅)₃等のシラン化合物およびこれらシラン化合物の加水分解物あるいは部分縮合物などが例示できる。その中で特に、官能基が3官能以上含まれているものが好ましい。

【0047】シランカップリング剤として、ビニルトリス(β-メトキシエトキシ)シラン、ビニルトリエトキシシラン、ビニルトリメトキシシラン等のビニルシラン類、γ-メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン等のアクリルシラン類、β-(3,4エポキシシクロヘキシル)エチルトリメトキシシラン、γ-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、γ-グリシドキシプロピルメチルジエトキシシラン等のエポキシシラン類、N-β-(アミノエチル)γ-アミノプロピルトリメトキシシラン、N-β-(アミノエチル)γ-アミノプロピルメ

チルジメトキシシラン、γ-アミノプロピルトリエトキシシラン、N-フェニルγ-アミノプロピルトリメトキシシラン等のアミノシラン類などがある。その中で特に、官能基が3官能以上含まれているものが好ましい。

【0048】その他のシランカップリング剤として、HSC₃H₆Si(OCH₃)₃、ClC₃H₆Si(OCH₃)₃等のシラン化合物の加水分解物あるいは部分縮合物などが例示できる。

【0049】反応性シラン化合物は、その反応性の制御の点で、一種の化合物の単独使用に限られず、複数の化合物を組み合わせて使用することが好ましく、または、その部分加水分解物を使用することが好ましい。

【0050】本発明におけるシリコンオイルとしては、常温で油状のオルガノポリシロキサンを用いることができるが、反応性シラン化合物との反応性あるいは潤滑離型膜の皮膜形成のし易さの点で、常温での粘度が5~15,000センチストークス(cS)のものが好ましく、10~1,300センチストークスのものがさらに好ましい。ここで、常温とは25℃である。シリコンオイルの粘度が5センチストークス未満ではオイルとしての潤滑性に乏しく、一方15,000センチストークスを超えると反応基量を増加させることが難しく、さらに塗布性等の作業性なども低下する。また、簡易に反応を行うことができるという点で、分子中に反応基を導入した変性シリコンオイルが好ましい。ここで、分子中に反応基を導入した変性シリコンオイルとは、主に、前記反応性シラン化合物と反応するためのヒドロキシル基やアミノ基等の反応性水素を有する基を導入したシリコンオイルを意味する。

【0051】分子中に反応基を有する変性シリコンオイルとしては、シラノール変性シリコンオイル、カルボキシ変性シリコンオイル、アミノ変性シリコンオイル、エポキシ変性シリコンオイル、カルビノール変性シリコンオイル、メタクリル変性シリコンオイル、メルカプト変性シリコンオイル、フェノール変性シリコンオイルや、メチルヒドロジェンシリコンオイル等を挙げることができる。変性シリコンオイルは、基体を着色または変色させることなく使用できるという点で無色透明のものが好ましく、また、反応性に優れるという点でシラノール変性シリコンオイル、カルボキシ変性シリコンオイル、アミノ変性シリコンオイルがさらに好ましい。また、互いに異なった反応基、例えばアミノ基とポリエーテル基を含有した変性シリコンオイル、エポキシ基とポリエーテル基を含有した変性シリコンオイル、カルボキシ基とポリエーテル基を含有した変性シリコンオイルは、反応性シラン化合物との反応性を制御するという点で、異なった種のオイルを混合するときに生じることがある不相溶化の問題を解決してくれるため好ましい。

【0052】付言すれば、シリコンオイルは、分子中

(8)

特開平11-71521

に反応基を有する変性シリコンオイルである必要はなく、分子中に反応基を有していないジメチルシリコンオイル、ジエチルシリコンオイル、メチルエチルシリコンオイル、メチルフェニルシリコンオイル、ジフェニルシリコンオイルなどシロキサン結合に炭化水素基がついているものなどでもよい。特に、耐熱性を有する用途には、フェニル基を有するものが好ましい。

【0053】分子中に反応基を有していないシリコンオイルは、例えば、オルガノポリシロキサンの加熱あるいは光照射などによる酸化反応等により、分子中に反応基を発生させて使用することができる。また、分子中に反応基を有する変性シリコンオイルとそれ以外のシリコンオイルとを混合して用いることもできる。

【0054】本発明において反応性シラン化合物と変性シリコンオイルとの添加比率は、一般には、反応性シラン化合物に対する変性シリコンオイルの存在量を化学当量以上にするのが好ましい。さらには、反応性シラン化合物は基体表面と同時に反応するため、基体表面と反応する反応性シラン化合物を差し引いた量に対する変性シリコンオイルの存在量を化学当量以上にするのが好ましい。変性シリコンオイルが少なすぎると、潤滑離型材料としての効果が低く、また、多すぎると、シリコンオイルの移行性を十分に制御できず基体表面にベタ付き感が生じたり、基体が紙の場合には透明性を帯びるなどの問題を生じやすい。

【0055】ただし、反応性シラン化合物とシリコンオイルとの添加比率は、目的に応じて任意に決めることができる。部材（基体）への付着が問題となりにくい用途、例えば定着ベルトとそれを保持する部材との摺動性やベルトの駆動トルクを低減するための用途などでは、シラン化合物と反応する量以上のシリコンオイルを混合することにより、一部はシラン化合物と反応させて、シリコン潤滑剤層として働かせ、残りのシリコンオイルで潤滑性のさらなる向上を果たすことができる。シラン化合物とシリコンオイルとからなるシリコン潤滑層は、同種材料であるシリコンオイルとの付着性が高く、シリコンオイルを均一に付着させる効果も期待される。

【0056】本発明における反応性シラン化合物とシリコンオイルとの組合せは、反応率を上げるためには、相互に反応性の高い組合せとするのが好ましく、イソシアネートシラン化合物とアミノ変性シリコンオイルとの組合せが特に好ましい。ただし、本発明における反応性シラン化合物とシリコンオイルとの組合せも、添加比率と同様に、目的に応じて任意に決めることができる。未反応のシリコンオイルが多く残存していることが好ましい場合には、相互に反応性の劣る組合せとするのが好ましい。また、相互に反応性の劣る組合せであっても、加熱等により反応を促進することもできる。

【0057】本発明の潤滑離型材料用組成物には、種々

の離型剤を含有することができる。樹脂等を離型剤として含有することにより厚膜化を図ることができ、さらにシリコンオイルの含浸量を増大させることができる。

【0058】離型剤としては、シリコン樹脂、フッ素樹脂、またはシリコンモノマーとフッ素を含有するモノマーとの共重合体、シリコン樹脂やフッ素樹脂のアクリル樹脂やポリエステル樹脂などによる変性体、ポリエチレン、ポリプロピレンなどの低分子量合成ワックス、カルナバワックス、密ロウ、モンタンワックス、パラフィンワックス、マイクロクリスタリンワックスなどの天然ワックスを用いることができ、また、これらを組み合わせて使用してもよい。この中でも、高温や高圧で使用される定着ロールなどの用途の場合には、融点が高いという点で、シリコン樹脂、フッ素樹脂を使用することが好ましく、また、皮膜形成能に優れるという点で、ポリエチレン、ポリプロピレン、カルナバワックスなどのワックスを使用することが好ましい。

【0059】変性シリコン樹脂としては、ポリエステル変性シリコン樹脂、ウレタン変性シリコン樹脂、アクリル変性シリコン樹脂、ポリイミド変性シリコン樹脂、オレフィン変性シリコン樹脂、エーテル変性シリコン樹脂、アルコール変性シリコン樹脂、フッ素変性シリコン樹脂、アミノ変性シリコン樹脂、メルカプト変性シリコン樹脂、カルボキシ変性シリコン樹脂などの変性シリコン樹脂を用いることができる。

【0060】フッ素樹脂は、ポリテトラフルオロエチレン、ポリトリフルオロエチレン、ポリフッ化ビニリデンなどのフッ素樹脂、およびアクリル樹脂、ポリイミド樹脂などを高フッ素化した変性フッ素樹脂なども利用できる。フッ素樹脂は、離型剤としてだけでなく、固体潤滑剤としても利用できる。

【0061】離型剤の添加量は、他の成分の固形分に対し、固形分比で1重量%以上90重量%以下であることが好ましい。離型剤が1重量%より少ない場合は、離型剤の効果が発揮されず、厚膜化なども期待できない。一方、90重量%を越える場合は皮膜の強度が低下し、逆に摩耗量が増加する場合がある。

【0062】また、潤滑離型膜の膜表面の硬度や潤滑剤としてのシリコンオイルとの親和性を高めるために、離型剤として、硬化性シリコン樹脂を添加することもできる。硬化性シリコン樹脂は、反応性シラン化合物や変性シリコンオイルとともに反応することができ、そのため硬質で厚膜化も可能となる利点があり、上記摩耗の問題も軽減させることができる。

【0063】硬化性シリコン樹脂は、3官能以上のクロロシラン、あるいはこれらと1または2官能のクロロシランとの混合物などを加水分解したシラノールを縮合することによりポリシロキサンを合成し、触媒として有機酸金属塩やアミン類を用いるなどしてさらに縮合反応

(9)

特開平11-71521

(硬化反応)を進めることにより合成することができる。

【0064】硬化反応としては、末端にシラノール基を含有するポリジメチルシロキサンをベースポリマーとし、架橋剤としてポリメチルヒドロジェンシロキサンを配合し、有機スズ触媒の存在下で加熱により縮合する縮合型、ビニル基を含有するポリジメチルシロキサンをベースポリマーとし、架橋剤としてポリメチルヒドロジェンシロキサンを配合して、白金触媒の存在下で反応、硬化する付加型、ラジカル硬化機構、光カチオン硬化機構のUV硬化型などがある。硬化型シリコン樹脂は、塗工形態的には溶剤型、無溶剤型に分けられ、さらに反応のタイプによりそれぞれ付加型、縮合型、UV型などに分類できる。

【0065】縮合型は、末端にシラノール基を含有するポリジメチルシロキサンをベースポリマーとし、架橋剤としてポリメチルヒドロジェンシロキサンを配合し、有機スズ触媒の存在下で加熱により縮合反応する。形態的には溶剤型とエマルジョン型に分けられる。

【0066】付加型はビニル基を含有するポリジメチルシロキサンをベースポリマーとし、架橋剤としてポリジメチルヒドロジェンシロキサンを配合して、白金触媒の存在下で反応・硬化させる。形態的には溶剤型、エマルジョン型、無溶剤型に分けられる。

【0067】UV硬化型には、光カチオン触媒を利用したものやラジカル硬化機構を利用したものが知られている。UV硬化型は無溶剤コーティングを基本としているが、膜厚の制御のためには溶剤に希釈してコーティングし、乾燥後UV照射することができる。

【0068】本発明では、湿度、熱、光、電子線などのエネルギー線で硬化するシリコン樹脂を好ましく用いることができ、さらに、これら樹脂と非シリコン化合物、例えばアクリル樹脂、メタクリル樹脂、ポリカーボネート樹脂、エポキシ樹脂、ポリエステル樹脂、スチレン樹脂、スチレン-プロピレン樹脂、スチレン-ブタジエン樹脂、スチレン-塩化ビニル樹脂、スチレン-酢酸ビニル樹脂、スチレン-アクリル酸エステル樹脂、スチレン-メタクリル酸エステル樹脂などを含有してもよい。また、これら非シリコン化合物のモノマーをラジカル重合開始剤やイオン重合開始剤などともに上記シリコン樹脂、あるいはそのモノマーを共存した状態で硬化反応を行ってもよい。非シリコン化合物の含有量は、潤滑離型性の観点よりシリコン樹脂に対し、固形分比で50重量%以下が好ましい。

【0069】本発明の潤滑離型材料用組成物には、微粒子を含有することができる。微粒子としては、例えば、酸化チタン、酸化アルミニウム、硫酸アルミニウム、酸化ジルコニウム、チタン酸バリウム、シリカ、タルク、クレー（カオリン）、炭酸カルシウム、シリコン樹脂、アクリル樹脂、スチレン樹脂、スチレン-アクリル

樹脂、メラミン樹脂、ベンゾグアナミン樹脂、メラミン-ベンゾグアナミン樹脂、ポリオレフィン樹脂などを用いることができ、特に、シリコン樹脂、アクリル樹脂微粒子や、反応性シラン化合物や変性シリコンオイルとの反応性がよい酸化チタン、酸化アルミニウム、硫酸アルミニウム、シリカ、シリコン樹脂が好ましい。これら微粒子は、潤滑離型膜作製後、潤滑離型膜中に強固に固定され、また微粒子の一部が表面に露出することによる凹凸により、他の部材との接触面積を減少させ、さらなる潤滑性の向上と表面硬度の増加が図られる。

【0070】本発明の潤滑離型材料用組成物には、固体潤滑剤を含有することができる。固体潤滑剤としては、窒化ホウ素、黒鉛、二硫化モリブデン、二硫化タングステン、フッ化黒鉛、ポリテトラフルオロエチレン、ポリトリフルオロエチレン、ポリアミド、ポリアセタール、ポリエチレンが好ましく、潤滑性能の点では黒鉛、フッ化黒鉛、ポリテトラフルオロエチレン、ポリアセタールが特に好ましい。また、これらを組み合わせて使用することもできる。

【0071】これら固体潤滑剤も、潤滑離型膜作製後、潤滑離型膜中に強固に固定化され、また固体潤滑剤の一部が表面に露出することによる凹凸により、他の部材との接触面積を減少させ、さらなる潤滑性の向上と表面硬度の増加が図られる。

【0072】微粒子や固体潤滑剤は、それ自身の材料特性（粒径、潤滑性、硬度）とシラン化合物やシリコンオイルとの配合割合により表面への析出量、表面硬度、潤滑離型性を制御することができる。例えば、磁気ディスク等の用途の場合には、硬度、潤滑性、維持性の高いものを使用することが好ましい。

【0073】微粒子や固体潤滑剤の配合量は、一般には、他の成分の固形分に対し、固形分比で1重量%以上、90重量%以下であることが好ましい。微粒子や固体潤滑剤が1重量%より少ない場合は、潤滑剤の効果が発揮されず、一方、90重量%を越える場合は皮膜の強度が低下し、逆に摩耗量が増加する場合がある。

【0074】さらに、具体的には、微粒子や固体潤滑剤自身の材料特性（粒径、潤滑性、硬度）と表面への析出量、表面硬度、潤滑離型性を考慮して配合量を決めることができる。例えば、磁気ディスク等の用途の場合には、表面平滑性の点で、0.1重量%以上、30重量%以下とすることが好ましく、また、現像剤担持体等の用途の場合には、摩耗性の点で0.1重量%以上、50重量%以下とすることが好ましい。

【0075】本発明の潤滑離型材料用組成物には、導電性材料を含有することができる。潤滑離型材料は、主に絶縁性材料から構成されるが、潤滑離型膜中に導電性材料を含有させ、要求特性により導電性材料の含有量を変化させることにより、表面抵抗を制御することができる。例えば、定着用部材の場合には、主成分が絶縁性材

(10)

特開平11-71521

料から構成されることから、紙の剥離や摩擦などで発生、蓄積する電荷により、定着用部材表面へ、定着直前のトナー粒子が静電的に付着し、画像の乱れを引き起こす場合がある。この問題をなくすために、離型層中に導電性材料を含有させ、要求特性により導電性材料の含有量を変化させることにより、表面抵抗を制御することができる。

【0076】導電性材料としては、 ZnO 、 TiO 、 TiO_2 、 SnO_2 、 Al_2O_3 、 In_2O_3 、 SiO 、 SiO_2 、 MgO 、 BaO 及び MoO_3 等の金属酸化物を挙げることができる。これらは、単独で使用しても良く、これらの複合酸化物を使用しても良い。また、金属酸化物は、異種元素をさらに含有するものが好ましく、例えば ZnO に対して Al 、 In 等、 TiO に対して Nb 、 Ta 等、 SnO_2 に対しては、 Sb 、 Nb 、ハロゲン元素等を含有（ドーピング）させたものが好ましい。これらの中で、 Sb をドーピングした SnO_2 が、経時的にも導電性の変化が少なく安定性が高いので特に好ましい。

【0077】また、導電性高分子等の有機導電性材料も用いることができ、導電性高分子として、ポリアニリン、ポリピロール、ポリチオフェン、ポリトリフェニルアミンなどが使用できる。

【0078】さらに、イオン導電性を示す界面活性剤、例えば陰イオン系または陽イオン系の界面活性剤も用いることができる。陰イオン系界面活性剤としては、脂肪酸塩、ロジン塩、ナフテン塩、エーテルカルボン酸塩、アルケニルコハク酸塩、 N -アシルサルコシン塩、 N -アシルグルタミン酸塩、硫酸第一アルキル塩、硫酸第二アルキル塩、硫酸アルキルポリオキシエチレン塩、硫酸アルキルフェニルポリオキシエチレン塩、硫酸モノアシルグリセリン塩、アシルアミノ硫酸エステル塩、硫酸油、硫酸化脂肪酸アルキルエステル等のカルボン酸の塩類； α -オレフィンスルホン酸塩、第二アルカンスルホン酸塩、 α -スルホ脂肪酸、アシルイセチオン酸塩、 N -アシル- N -メチルタウリン酸、ジアルキルスルホコハク酸塩、アルキルベンゼンスルホン酸塩、アルキルナフタレンスルホン酸塩、アルキルジフェニルエーテルジスルホン酸塩、石油スルホン酸塩、リグニンスルホン酸塩等のスルホン酸の塩類；リン酸アルキル塩、リン酸アルキルポリオキシエチレン塩等のリン酸エステルの塩類；スルホン酸変性、カルボキシル変性のシリコン系アニオン性界面活性剤；ペルフルオロアルキルカルボン酸塩、ペルフルオロアルキルスルホン酸塩、ペルフルオロアルキルリン酸エステル、ペルフルオロアルキルトリメチルアンモニウム塩等のフッ素系界面活性剤；その他脂質系、バイオサーファクタント、オリゴソープなどが使用できる。

【0079】陽イオン系界面活性剤としては、第一級アミン塩、アシルアミノエチルジエチルアミン塩、 N -ア

ルキルポリアルキレンポリアミン塩、脂肪酸ポリエチレンポリアミド類、アミド類及びその塩類、アミン塩などのアルキルアミン、アシルアミンの塩類；アルキルトリメチルアンモニウム塩、ジアルキルジメチルアンモニウム塩、アルキルジメチルベンジルアンモニウム塩、アルキルピリジウム塩、アシルアミノエチルメチルジエチルアンモニウム塩、アシルアミノプロピルジメチルベンジルアンモニウム塩、アシルアミノプロピルジエチルヒドロキシエチルアンモニウム塩、アシルアミノエチルピリジウム塩、ジアシルアミノエチルアンモニウム塩等の第四級アンモニウム塩若しくはアミド結合を有するアンモニウム塩；ジアシロキシエチルメチルヒドロキシエチルアンモニウム塩、アルキルオキシメチルピリジウム塩等のエステル、エーテル結合を有するアンモニウム塩；アルキルイミダゾリン、1-ヒドロキシエチル-2-アルキルイミダゾリン、1-アシルアミノエチル-2-アルキルイミダゾリウム塩等のイミダゾリン、イミダゾリウム塩；アルキルポリオキシエチレンアミン、 N -アルキルアミノプロピルアミン、 N -アルキルポリエチレンポリアミン、 N -アシルポリエチレンポリアミン、脂肪酸トリエタノールアミンエステル等のアミン誘導体などが使用でき、またこれらの界面活性剤をいくつか複合して使用してもよい。

【0080】しかし、本発明の潤滑離型材料用組成物により得られる潤滑離型膜を、 $1\mu m$ 未満の薄膜に形成することにより、導電性材料を含有することなく、潤滑離型膜の形成による表面抵抗への影響を減少することもできる。

【0081】本発明の潤滑離型材料用組成物には、画像形成材料の定着制御や筆記性の制御、基体との反応性の制御などの点を考慮して、その膜の機能を損なわない量の添加物、例えば、アルミニウム化合物、チタニウム化合物、ジルコニウム化合物、フッ素化合物などを含んでも良い。

【0082】その例として、アルミニウムイソプロポキシサイド、アルミニウムsec-ブチレート、アルミニウムtert-ブチレート、テトラiso-プロピルチタネート、テトラn-ブチルチタネート、テトラiso-ブチルチタネート、テトラsec-ブチルチタネート、テトラtert-ブチルチタネート、テトラn-ペンチルチタネート、テトラiso-ペンチルチタネート、テトラn-ヘキシルチタネート、テトラn-ヘプチルチタネート、テトラn-オクチルチタネート、テトラiso-オクチルチタネート、テトラn-ノニルチタネート、テトラメチルジルコネート、テトラエチルジルコネート、テトラiso-プロピルジルコネート、テトラn-プロピルジルコネート、テトラn-ブチルジルコネート、テトラiso-ブチルジルコネート、テトラtert-ブチルジルコネート、モノsec-ブトキシアルミニウムジイソプロピレート、エチルアセトアセテートア

(11)

特開平11-71521

ルミニウムジイソプロピレート、ジ-n-ブトキシアルミニウムモノエチルアセトアセテート、アルミニウムジ-n-ブトキシジメチルアセトアセテート、アルミニウムジイソブトキシジメチルアセトアセテート、アルミニウムジsec-ブトキシジメチルアセトアセテート、アルミニウムジiso-ブトキシジメチルアセトアセテート、アルミニウムトリシアセチルアセトネート、アルミニウムジiso-ブトキシジメチルアセチルアセトネート、アルミニウムモノアセチルアセトネートビス(エチルアセトアセテート)、アルミニウムトリス(エチルアセトアセテート)、環状アルミニウムオキサシロート化合物、ジ-iso-ブトキシシタタン-ビス(アセチルアセトネート)、ジ-n-ブトキシシタタン-ビス(アセチルアセトネート)、テトラオクチレングリコールシタタン-ビス(アセチルアセトネート)、テトラキシアセチルアセトニルコネートなどが挙げられる。

【0083】前記フッ素化合物としては、フルオロオレフィン系樹脂を用いることができ、具体的にはテトラフルオロエチレン、クロロトリフルオロエチレン、ヘキサフルオロプロピレン、パーフルオロプロピルビニルエーテル等を例示することができる。これらは2種以上混合して使用しても良い。また、フッ素化合物として $X-CF_2(OC_2F_4)_p(OCH_2)_qOCF_2-X$ で示されるパーフルオロポリエーテルで、具体的にはXが $OCN-C_6H_3(CH_3)NHCO-$ で表されるイソシアネート変性物、 $-COOH$ で表されるカルボキシル基変性物、 $-CH_2OH$ 、 $-CF_2-CH_2((OCH_2CH_2)_n)OH$ 等で表されるアルコール変性物、 $-COOR$ で表されるエステル変性物なども挙げられる。

【0084】(潤滑離型材料)次に、本発明の潤滑離型材料について説明する。本発明の潤滑離型材料は、前述の本発明の潤滑離型材料用組成物の各構成成分を混合することにより得られる。

【0085】反応性シラン化合物とシリコンオイルとの反応性が高い場合には、潤滑離型材料は潤滑離型膜作製直前に調製するのが好ましい。しかし、潤滑離型材料調製後、潤滑離型膜作製前に反応性シラン化合物とシリコンオイルとが一部分反応した状態であっても、残存する反応基により基体と反応させることが可能である。したがって、潤滑離型材料には反応性シラン化合物とシリコンオイルとの反応生成物が含まれていてもよい。

【0086】また、潤滑離型材料調製段階で、あらかじめ反応性シラン化合物とシリコンオイルとを反応させておいて、得られた反応生成物を基体に塗布または含浸させて、基体と反応させることにより潤滑離型膜を形成してもよい。反応性シラン化合物とシリコンオイルとの反応後、反応生成物中に反応基が残存している場合には、そのまま基体と反応させることができるが、反応生成物中に、新たに反応基を導入して基体と反応させることもできる。

【0087】さらに、本発明の潤滑離型材料用組成物が、反応性シラン化合物とシリコンオイル以外に他の添加剤を含む組成物である場合、潤滑離型材料には、反応性シラン化合物、シリコンオイル、および/または反応性シラン化合物とシリコンオイルとの反応生成物だけでなく、これらと他の添加物との反応生成物が含まれていてもよい。

【0088】(潤滑離型膜の作製方法)次に、本発明の潤滑離型膜の作製方法について説明する。本発明の潤滑離型膜の作製方法としては、前述の本発明の潤滑離型材料を基体に塗布または含浸させ、基体と反応させるものである。

【0089】本発明の潤滑離型材料と反応させることができる基体としては、金属、セラミックス、ガラス、プラスチック、紙など、反応性シラン化合物、あるいは反応性シラン化合物とシリコンオイルとの反応生成物等と反応するものであればよく、特に制限はないが、反応性の点で、ヒドロキシル基やアミノ基等の反応性水素を持った官能基を表面に多く有する基体であることが好ましい。

【0090】しかしながら、反応性シラン化合物、あるいは反応性シラン化合物とシリコンオイルとの反応生成物、との反応性が低い基体であっても、あらかじめ光照射、オゾン照射、放射線(X、 α 、 γ 、 β 線など)処理、高温加熱、酸化処理等の基体表面に反応性水素を持った官能基を発生させる処理をすることにより、本発明の潤滑離型材料との反応性を高めることができる。

【0091】基体に用いることができる金属としては、Al、Fe、Ti、Ta、Cr、Nb、Co、Ni、In、Au、Pt、Pd、Rh、Ag、Pb、Cuなど加工することが可能であればどんなものでも利用できる。その中でも、コスト、重量、入手性の点で、Al、Fe、Nb、Cuが好ましい。

【0092】基体に用いることができるプラスチックとしては、アクリル樹脂、メタクリル樹脂、ポリカーボネート樹脂、エポキシ樹脂、ポリエステル樹脂、ポリイミド樹脂、シリコン樹脂、フッ素樹脂、スチレン樹脂、スチレン-プロピレン樹脂、スチレン-ブタジエン樹脂、スチレン-塩化ビニル樹脂、スチレン-酢酸ビニル樹脂、スチレン-アクリル酸エステル樹脂、スチレン-メタクリル酸エステル樹脂などが利用でき、これらは単独使用に限らず混合して複数用いてもよい。その中でも、コスト、強度、加工性などの点で、ポリエステル樹脂、ポリカーボネート樹脂、アクリル樹脂、ポリイミド樹脂が好ましい。

【0093】基体に用いることができるプラスチックフィルムとしては、透過性が要求される場合、アセテートフィルム、三酢酸セルローズフィルム、ナイロンフィルム、ポリエステルフィルム、ポリカーボネートフィルム、ポリスチレンフィルム、ポリフェニレンサルファ

(12)

特開平11-71521

イドフィルム、ポリプロピレンフィルム、ポリイミドフィルム、セロハンなどが挙げられ、現状では機械的、電氣的、物理的、化学的特性、加工性など総合的な観点から見て、ポリエステルフィルムが好ましく、二軸延伸ポリエチレンテレフタレートフィルムが特に好ましい。

【0094】基体に用いることができるセラミックスやガラスとしては、 SiO_2 、 ZnO 、 TiO 、 TiO_2 、 SnO_2 、 Al_2O_3 、 In_2O_3 、 SiO 、 SiO_2 、 MgO 、 BaO および MoO_3 、などの導電性酸化物、 Fe_2O_3 、 CoO 、ガーネット($\text{Bi}_x\text{R}_{5-x+y}\text{M}_y\text{Fe}_{6-y+y}\text{O}_{12}$ ：ここで $0 \leq x \leq 3$ 、 $0 \leq y \leq 5$ 、 $-3 \leq u \leq 3$ 、 $-5 \leq v \leq 5$ 、 R はイットリウムを含む1種類以上の希土類元素、 M は鉄と置換可能な3価の金属を表す)などの磁性材料、 PZT 、 PLZT 強誘電体酸化物、ガラス材料としてソーダガラス、鉛ガラス、石英ガラスなどが利用できる。その中でも、コスト、加工性の点でソーダガラス、鉛ガラスが好ましい。

【0095】基体に用いることができる紙としては化学パルプとして例えば、広葉樹晒クラフトパルプ、広葉樹未晒クラフトパルプ、広葉樹晒亜硫酸パルプ、針葉樹晒クラフトパルプ、針葉樹未晒クラフトパルプ、針葉樹晒亜硫酸パルプ、ソーダパルプ等の木材およびその他の繊維原料を化学的に処理し、晒し工程を経て作られたバージンの晒ケミカルパルプが利用できる。古紙パルプとしては、例えば製本、印刷工場、裁断所等において発生する裁落、損紙、幅落とした古紙である上白、特白、中白、白損等の未印刷古紙を解離した古紙パルプ、上質紙、上質コート紙、中質紙、中質コート紙、更紙等に平板、凸版、凹版、印刷等、電子写真方式、感熱方式、熱転写方式、感圧記録紙、インクジェット記録方式、カーボン紙等により印字された古紙、および水性、油性インクや鉛筆などで筆記した古紙、新聞古紙を解離後、各古紙に最適な方法で脱墨した古紙パルプ、比較的脱墨が容易な平板印刷された古紙パルプから再生された再生紙などが利用できる。その中でも、白色度、強度等の点では、各種のバージンパルプが好ましい。

【0096】基体の形状としては特に限定されるものではなく、本発明の潤滑離型材料を塗布あるいは含浸することによりその表面に接触できるものであれば、フィルム状、ディスク状、ロール状、ベルト状(エンドレスベルト)、粉体であっても構わない。また、部材の表面に形成された金属、セラミックス、ガラス、紙、樹脂等の皮膜を基体とすることもできる。

【0097】例えば、電子写真用部材であれば、搬送用ベルトの表面・裏面、定着ロールの表面、転写ドラムの表面、転写器の表面、クリーナーの表面、フィルム帯電器の表面、有機感光体の表面、現像ユニットの表面、リサイクル用紙の表面・裏面、リサイクル用OHPフィルムの表面・裏面に本発明の潤滑離型膜を形成することができ、磁気記録部材であれば、磁気ディスクの表面・裏

面に本発明の潤滑離型膜を形成することができる。

【0098】本発明の潤滑離型材料を基体に塗布または含浸させる方法としては、ブレードコーティング法、ワイヤーバーコーティング法、スプレーコーティング法、浸漬コーティング法、ビードコーティング法、エアナイフコーティング法、カーテンコーティング法、ロッドバーコーティング法、ロールコーティング法等の通常使用される方法が採用される。

【0099】また、本発明の潤滑離型材料は溶媒で希釈して基体に塗布または含浸させることができる。溶媒としては、反応性シラン化合物や、反応性シラン化合物とシリコーンオイルとの反応生成物、との反応性が低いものが用いられる。例えば、酢酸エチル、トルエン、キシレン、ベンゼン、炭化水素、フッ化炭化水素等を用いることができるが、その中でも、低コストで、反応性シラン化合物との反応性が低く、毒性の低い酢酸エチルが好ましい。また、フッ素含有シラン化合物等のフッ素含有化合物を用いる場合は、フッ素系の溶媒、場合によってはプロピルアルコール以上的高级アルコール系の溶媒を用いる。

【0100】本発明の潤滑離型材料は、基体との反応性が高いため、塗布または含浸後は、通常、室温放置で十分反応を進行させることができるが、潤滑離型材料の反応性が十分でない場合は、加熱、光照射などのエネルギーを供給することにより反応を進めることができる。

【0101】本発明の潤滑離型材料を基体に塗布または含浸させ、基体と反応させて膜を形成した後は、膜を乾燥させるのが好ましい。これら皮膜を形成する際の乾燥は風乾でも良いが、熱乾燥を行えば基体に対する接着性が増すため、さらに好ましい。接着性が増す理由は加熱により基体表面と反応した成分が配列あるいは配向するためだと推定されるが、そのメカニズムは定かではない。熱乾燥の方法としては、オープンに入れる、オープンに通す、あるいは加熱ローラに接触させるなど通常使用される方法が採用される。熱乾燥の温度は、基体を変形、変質させない温度以下であって、反応性シラン化合物の反応が進行する温度であればよく、一般には200℃以下が好ましい。熱乾燥の時間は、作業性の観点より60min以下が好ましい。

【0102】本発明の潤滑離型膜の膜厚は、前記したとおり、離型剤として含有する樹脂の配合比などにより変化させることができるが、潤滑離型材料の塗布量、潤滑離型材料への含浸時間、潤滑離型材料の濃度を調整することによっても、変化させることができる。

【0103】本発明の潤滑離型膜の表面形状(凹凸)は、潤滑離型材料に含有する潤滑剤や導電性材料などが固体である場合、その粒径、配合比などにより潤滑離型膜表面への析出量を制御することで、潤滑離型膜の表面形状(凹凸)を変化させることができる。また、これとは別にポリマー粒子や無機粉体など各種マット化剤の混

(13)

特開平11-71521

合や機械的な切削、研磨、サンドブラスト処理、エンボス加工などを行うことにより、表面形状を変化させることができる。これにより、他部材との接触面積の低減や付着性、光透過性など表面形状により変化する特性などを制御することができる。

【0104】(潤滑離型膜) 次に、本発明の潤滑離型膜について説明する。本発明の潤滑離型膜は、本発明の潤滑離型材料を基体表面上に塗布、含浸し、基体と反応させることにより作製される。すなわち、本発明の潤滑離型膜は、反応性が高いシラン化合物が基体表面と化学反応することにより基体表面と強力な結合を形成し、同時にシリコンオイルとも化学反応することにより、基体表面に形成された皮膜である。

【0105】シリコン材料は耐熱性が高く、またその表面張力が小さいことによる撥水性、非接着性(離型性)の性質を兼ね備えている。また、各種特性の温度変化が小さいなど機能材料として優れた性能を持っている。そのため、従来からシリコン材料は潤滑剤として利用されてきたが、逆に非接着性などの性質により部材(基体)表面と接着できないことになり、潤滑離型膜としては膜が部材表面から剥離してしまうという問題点を抱えていた。また、代表的な低付着性材料として知られているフッ素樹脂なども同様に潤滑性と離型性を兼ね備えているが、シリコン材料と同様の問題点を抱えている。

【0106】本発明の潤滑離型膜は、反応性が高いシラン化合物が部材表面と化学反応することにより部材表面と強力な結合を形成し、部材表面と潤滑離型膜との密着性を高めて、これらの問題を解決している。

【0107】一方、シリコンオイルは、焼き付けにより部材表面に潤滑性の皮膜を形成し、この皮膜とシリコンオイル自身の潤滑性、低付着性によりこれらの性質が要求される電子写真用の定着ロールなどに利用されている。シリコンオイルは、部材間に薄層となって存在することにより、該シリコンオイル層が潤滑層となり潤滑性を発現しているものと考えられる。また、定着ロール間で加熱加圧されるトナーは、シリコンオイル層が弱い結合層(Weakly Boundary Layer)となり、この結合層が破壊されることによりトナーは定着ロール表面に付着しないものと考えられている。シリコンオイルは優れた潤滑剤(潤滑油)であることが知られているが、上記のようにシリコンオイルが部材に付着、含浸、吸着されることにより、トナーだけでなく、紙やOHPなどの他の記録部材へ浸透し、これらの表面を変化させてしまい、トナーの定着性、OHPなどの透過性を悪化させ、さらに付箋や粘着テープなどの付着性や水性インクの筆記性なども悪化させるなどの問題を生ずる。このように、シリコンオイルのみでは、他の部材への移行性が問題となる。

【0108】本発明の潤滑離型膜は、シリコンオイル

が持っている優れた潤滑性、離型性を活かしながら、シラン化合物と反応させることによりシリコンオイルと化学結合を形成させ、他の部材への移行性を制御することに成功し、潤滑性、離型性と他の部材への移行性の防止の両立を達成している。

【0109】(定着用部材) 本発明の定着用部材は、基体上に、前述の潤滑離型材料からなる離型層を表面層として有するものである。離型層の好ましい態様としては、既に潤滑離型材料用組成物、潤滑離型材料、及び潤滑離型膜の項で適宜述べた通りである。特に、該離型層中に、微粒子や導電性材料を含有していることが好ましい。また、離型層表面に、シリコンオイルが塗布されていることも好ましい。基体の形状としては、ロール状であれば定着ロールが、ベルト状であれば定着ベルトが、それぞれ得られる。

【0110】(定着装置) 上記本発明の定着用部材は、あらゆる定着装置に適用することができる。例えば、図1に示すような従来からの一般的な定着装置に適用することができる。図1中、1は本発明の定着用部材としての加熱定着ロールであり、中空ロール(ロール状基体)3の外周面にゴム弾性層4が形成され、さらにその上に離型層5が形成されてなる。離型層5は、前述の本発明の潤滑離型材料からなる。中空ロール3の内部にはヒーター6が配され、加熱定着ロール1の表面を所定の温度に加熱する。加熱定着ロール1の周りには、離型層5の表面にシリコンオイル等のオイルを供給するオイル供給装置9と、剥離爪12とが配されている。2は加圧定着ロールであり、芯金ロール10の外周面に耐熱弾性体11が形成されてなり、加熱定着ロール1と接触してニップ部を形成している。

【0111】不図示の動力手段により、加熱定着ロール1が図1上時計方向に回転し、加圧定着ロール2も矢印A方向に従動回転する。不図示の現像手段により未定着トナー像8が形成された記録体7は矢印B方向に移動し、前記ニップ部に挿通され、熱及び圧力により未定着トナー像8が記録体7上に定着される。定着後の記録体7は剥離爪12により加熱定着ロール1から剥離される。

【0112】このように、加熱定着ロール1の表面層として、本発明の潤滑離型材料からなる離型層5を有することにより、剥離性が良好で、加熱定着ロール1の摩擦による画質の低下を引き起こすことのない定着装置となる。

【0113】このような構成の定着用部材である加熱定着ロール1を用いれば、離型層5にオイルを供給しない、いわゆるオイルレスにしても剥離性が良好で、加熱定着ロール1の摩擦による画質の低下を引き起こすことがない。図2は、このようなオイルレスの定着装置を示す概略断面図である。図2の定着装置は、オイル供給装置9を有さないことを除いては、図1と同様である。な

(14)

特開平11-71521

お、図2中図1と同一の符号は、図1において説明したものと同一の部材、構成および機能を有するものである。

【0114】図3に示す定着装置も、本発明の定着用部材を適用することができる。図3においても図1と同一の符号は、図1において説明したものと同一の部材、構成および機能を有するものである。即ち加熱定着ロール1の表面層として、本発明の潤滑離型材料からなる離型層5が形成されている。15は、支持ロール13、14により張架されたエンドレスベルトであり、加熱定着ロール1と接触してニップ部を形成している。図3に示す定着装置においては、この加熱定着ロール1とエンドレスベルト15とにより形成されたニップ部において、記録体7上の未定着トナー像8が定着される。この場合、本発明の定着用部材を適用することで、特に圧力に依存しないで定着できる画像形成方法となり、装置の軽量化、小型化に貢献できる。

【0115】図4～6は、ベルトニップ方式の定着装置を示し、これらにもエンドレスベルト15に、本発明の定着用部材としての定着ベルトを適用することができる。エンドレスベルト15は、ポリイミド、ポリアミド、ポリアミドイミド、ポリエチレンテレフタレート等のフィルムを基体とし、該基体の表面に前述の本発明の潤滑離型材料からなる離型層が設けられてなる。

【0116】図4において、エンドレスベルト15は、駆動ロール19、従動ロール20および加熱体16により張架されている。エンドレスベルト15は、加熱体16内のヒーター基板17表面に配された発熱体18により、内側から加熱される。加熱体16に対向する位置に、エンドレスベルト15を介して加圧定着ロール21が配され、エンドレスベルト15と加圧定着ロール21との間にニップ部が形成されている。その他、図1と同一の符号は、図1において説明したものと同一の部材、構成および機能を有するものである。図4に示す定着装置においては、エンドレスベルト15と加圧定着ロール21とにより形成されたニップ部において、記録体7上の未定着トナー像8が定着される。ベルトを使用することで、小型軽量化を図ることができ、さらに、ベルトを直接発熱体で加熱する為、インスタントオンで装置を稼働させることができる。

【0117】図5の定着装置は、オイル供給パッド22により、エンドレスベルト15内面にオイルを供給する機構を設けた以外は、図4と同様である。なお、図5中図4と同一の符号は、図4において説明したものと同一の部材、構成および機能を有するものである。

【0118】図6の定着装置は、エンドレスベルト15の張架方法、および分離ロール25、26を設けて、定着後の記録体7の分離（剥離）性の更なる向上を図っている。エンドレスベルト15は、搬送ロール29、29'、加熱体16、および分離ロール25により張架さ

れ、エンドレスベルト15を介して、加熱体16に加圧ロール27が、分離ロール25に分離ロール26がそれぞれ対向配置されている。加圧ロール27と分離ロール26とは、搬送ベルト28を張架する役割も担っている。その他、図4および5と同一の符号は、図4および5において説明したものと同一の部材、構成および機能を有するものである。未定着トナー像8が形成された記録体7は、エンドレスベルト15と搬送ベルト28により加熱体16の部分で形成されるニップ部に挿通され熱及び圧力により未定着トナー像8が記録体7上に定着される。その後記録体7は、そのまま矢印C方向に搬送され、その間に徐冷され、分離ロール25、26の圧力によりエンドレスベルト15から分離（剥離）される。

【0119】図7に示す定着装置も、本発明の定着用部材を適用することができる。図7において、図1と同一の符号は、図1において説明したものと同一の部材、構成および機能を有するものである。即ち加熱定着ロール1の表面層として、本発明の潤滑離型材料からなる離型層5が形成されている。また、加熱定着ロール1とエンドレスベルト15とによりニップ部が形成される点は図3の定着装置と同様であるが、図7においては該エンドレスベルト15の保持、引回しの方法が異なっている。即ち、エンドレスベルト15は、その内側に配された支持体31と弾性体32とからなる押圧パッド30により、加熱定着ロール1に押しつけられニップ部を形成し、張架ロール等による張架はされず、テンションフリーの状態になっている。

【0120】加熱定着ロール1は矢印D方向に回転し、それにつれてエンドレスベルト15も矢印E方向に従動回転し、ベルト走行ガイド34によりのエンドレスベルト15回転の軌道が一定に保持される。そして、加熱定着ロール1とエンドレスベルト15とにより形成されたニップ部において、不図示の記録体上の未定着トナー像が定着される。なお、図7においては、エンドレスベルト15も本発明の定着用部材としての定着ベルトの構成となっている。即ち、エンドレスベルト15は、基体33表面に前述の本発明の潤滑離型材料からなる離型層が設けられてなっている。

【0121】このように加熱定着ロール1とエンドレスベルト15双方の構成を、本発明の定着用部材とすれば、離型層5にオイルを供給しない、いわゆるオイルレスにしても剥離性が良好で、加熱定着ロール1やエンドレスベルト15の摩耗による画質の低下を引き起こすことがない。勿論、加熱定着ロール1の離型層5にオイルを供給することも可能である。図8は、オイル供給パッド22を有する定着装置を示す概略断面図である。図8の定着装置は、オイル供給パッド22を有することを除いては、図7と同様である。なお、図8中図7と同一の符号は、図7において説明したものと同一の部材、構成および機能を有するものである。

(15)

特開平11-71521

【0122】(カラー画像形成方法)少なくともカラー着色剤および結着樹脂からなるトナーを用いて、カラートナー画像を記録体上に形成し、該カラートナー画像が形成された記録体上、定着用部材を用いて熱および圧力を付与し、前記記録体上に前記カラートナー画像を定着することにより、カラー画像を得るカラー画像形成方法において、前記定着用部材として、本発明の定着用部材を適用することができる。カラー画像を得る場合には、複数色のトナーを溶解混色させる為、十分な熱と圧力の供給が必要であるが、画像濃度の低い部分のドットやラインを発色させる熱量を与えると、従来の定着用部材では離型性が低い為高画像濃度部がオフセットする問題がある。本発明の定着用部材を適用することにより、部材表面にオイルを塗布しなくても潤滑性を持った強い層が表面にあり、或いは極少量のオイルでオフセットせずに定着できる為好ましい。トナーに用いられるカラー着色剤および結着樹脂は、特に限定されず、従来公知のあらゆるものを用いた場合にも本発明の定着用部材を適用することによる効果が期待できる。勿論、トナーには、その他外添剤や、離型剤、磁性体等従来公知のその他の成分が含まれていてもよい。

【0123】

【実施例】以下に、実施例によって本発明をさらに具体的に説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。尚、実施例および比較例において『部』とあるのは『重量部』を意味する。

【0124】実施例1.

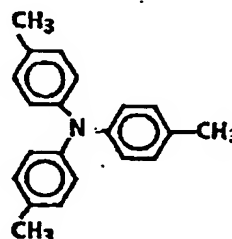
アルミニウム部材上にジルコニウム化合物(商品名「オルガチックスZC540」:マツモト製薬社製)10部およびシラン化合物(商品名「A1110」:日本ユニカー社製)1部とイソプロパノール40部およびブタノール20部からなる溶液を浸漬コーティング法で塗布し、150℃において10分間加熱乾燥し膜厚0.12μmの下引層を形成した。次に、X型無金属フタロシアニン結晶1部を、ポリビニルブチラル樹脂(商品名

「エスレックBM-S」:積水化学社製)1部およびシクロヘキサノン100部と混合し、ガラスビーズとともにサンドミルで1時間処理して分散した後、得られた塗布液を上記下引層上に浸漬コーティング法で塗布し、100℃において10分間加熱乾燥し、膜厚0.25μmの電荷発生層を形成した。

【0125】以下に化1〜3に例示される化合物(1)8部と化合物(2)2部と、変性ポリカーボネート樹脂(3)(粘度平均分子量Mv:41,000)10部をモノクロロベンゼン85部に溶解し、得られた塗布液を、上記電荷発生層上に浸漬コーティング法で塗布し、115℃において60分間加熱乾燥、膜厚18μmの電荷輸送層を形成した。

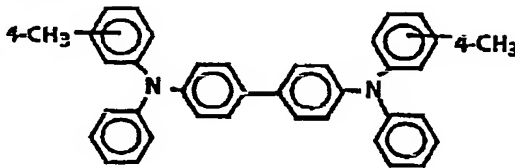
【0126】

【化1】



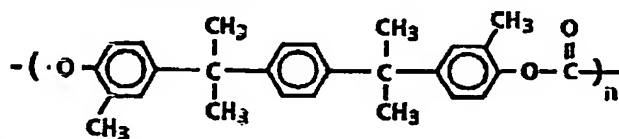
【0127】

【化2】



【0128】

【化3】



【0129】次に、フッ素樹脂(商品名「セフラルコートA-101B」:セントラル硝子社製)2部、反応性シラン化合物として、テトライソシアネートシラン20部、シリコーンレジン(商品名「YSR3022」:東芝シリコーン社製)2部、変性シリコーンオイルとして、アミノ変性シリコーンオイル(商品名「TSF4702」反応基量:1600、粘度:500cs:東芝シリコーン社製)18部を酢酸エチル300部に混合攪拌し、潤滑離型材料を得た。ここで、反応基量とは、アミノ変性シリコーンオイル一分子あたりの反応基(アミノ

基)の量を表している。これを上記電荷輸送層上にディップコートして、風乾後、120℃で3分間オープンで加熱処理して約2μmの潤滑離型膜を形成し、電子写真感光体を製作した。

【0130】このようにして得られた電子写真用感光体の電子写真特性を、静電複写紙試験装置(商品名「エレクトロスタティックアナライザーEPA-8100」:川口電気社製)を用いて、常温常湿(20℃、40%RH)の環境下、-6kVのコロナ放電を行い、帯電させた後、タングステンランプの光を、モノクロメーターを

(16)

特開平11-71521

用いて800nmの単色光にし、感光体表面上で $1\mu\text{W}/\text{cm}^2$ になるように調整し、照射した。そしてその表面電位 V_0 （ボルト）、半減露光量 $E_{1/2}$ （ erg/cm^2 ）を測定し、その後10ルクスの白色光を1秒間照射し、残留電位 V_R （ボルト）を測定した。その結果、 V_0 ：-820V、 $E_{1/2}$ ：7.3 erg/cm^2 、 V_R ：-38Vであった。また、同様の感光体を基体としてアルミドラム上に形成し、富士ゼロックス社製「Vivace500」で100000回の繰り返し特性を評価したところ、電気特性の変化、感光体摩耗、フィルミングもほとんど発生しなかった。

【0131】比較例1

実施例1において潤滑離型膜を設けない他は実施例1と同様にして感光体を作製し、同様の測定を行った。その結果、 V_0 ：-800V、 $E_{1/2}$ ：8.3 erg/cm^2 、 V_R ：-45Vであった。また、富士ゼロックス社製「Vivace500」で10000回の繰り返し特性を評価したところ、帯電性能が初期の20%に低下し、感光体膜厚も摩耗により20%低下した。また、ランニング途中よりフィルミングが発生した。

【0132】以上のように、潤滑離型膜により耐摩耗性が向上し、フィルミングなどを防止することができ、安定、長寿命感光体として複写機、レーザープリンター等の電子写真感光体の応用分野に広く用いることができる。

【0133】実施例2

1) 磁気ディスク基板の作製

直径5インチのアルミニウムの非磁性基板の上にNi-Pからなる下地層、磁性膜を順次蒸着させ、さらにその上に膜厚20nmの非晶質カーボン保護膜をプラズマCVD法により設けた。

【0134】2) 潤滑離型膜の作製

反応性シラン化合物として、 $\text{C}_9\text{F}_{19}\text{C}_2\text{H}_4\text{Si}(\text{NCO})_3$ 10部、メチルシリルトリイソシアネート 10部、変性シリコンオイルとして、シラノール変性シリコンオイル（商品名「YF3800」粘度80cs：東芝シリコン社製）2部を酢酸エチル400部に混合し、潤滑離型材料を得た。上記磁気ディスクを上記潤滑離型材料に10分間浸し、磁気ディスクを引き上げ速度1.0 cm/min で引き上げた後、100℃、30分間乾燥した。

【0135】3) 特性評価

潤滑離型膜の膜厚をフーリエ変換型の赤外分光光度計を用いて測定し、このサンプルについて20gの加重で静摩擦係数を測定した。また、20gの荷重をかけて潤滑離型膜を形成した磁気ディスクを20 m/sec の周速でコンタクト・スタート・ストップ（CSS）試験により摩耗を測定した。

【0136】潤滑離型膜の膜厚は、23nmであった。静摩擦係数は0.12以下であり、CSSによる摩耗は

観察されなかった。また、記録再生試験を実施したところ、従来の空気浮上式の磁気記録再生においては200Mbit（メガビット）/平方インチ程度の記録密度であつたが、本実施例においては2～3Gbit（ギガビット）/平方インチという超高記録密度が得られた。

【0137】比較例2

潤滑離型剤としてパーフルオロポリエーテルカルボン酸のエステルをパーフロロカーボン（商品名「フロリナート」：住友-3M社製）に溶解し1重量%の処理溶液とした。この処理溶液をスバクカーボンにより保護された磁気ディスクに塗布して、乾燥した。このサンプルについて潤滑離型膜の膜厚、静摩擦係数、摩耗を実施例2と同様の方法により測定した。

【0138】潤滑離型膜の膜厚は、3nmであった。静摩擦係数は0.22以上であり、CSSによる摩耗が観察された。

【0139】このように、磁気ディスクの表面を潤滑離型膜で被覆することにより、磁気ディスクの記録密度が大幅に改善されることが明らかとなった。

【0140】実施例3

フッ素樹脂（商品名「セフラルコートA-101B」：セントラル硝子社製）10部、反応性シラン化合物として、テトライソシアネートシラン20部、熱硬化性シリコーン樹脂（商品名「PHC587」：東芝シリコーン社製）20部、変性シリコーンオイルとして、アミノ変性シリコーンオイル（商品名「TSF4702」反応基量：1600、粘度：500cs：東芝シリコーン社製）20部、結晶性グラファイト70部、カーボンブラック30部、酸化チタン10部、酢酸エチル300部からなる潤滑離型材料をサンドミルを用いて常温にて3時間分散した。得られた分散液をスプレー法により直径20mmのアルミニウム製現像スリーブ基体上に2 μm の厚さに塗布し、次いで熱風乾燥炉により130℃、60分間加熱し、潤滑離型膜を形成し、現像スリーブを作製した。次に、この現像スリーブを富士ゼロックス社製の電子写真方式の複写機「Vivace500」を改造したものに組み込んでランニングテストを行ない、複写枚数1000枚後のトナーの摩擦帯電電荷、画像濃度及びスリーブゴーストを評価した。なお、現像剤は、後述のものを使用した。

【0141】画像濃度はマクベス反射濃度によりその反射濃度により評価した。スリーブゴーストは目視により評価した。トナーの摩擦帯電電荷：30 $\mu\text{C}/\text{g}$ 、画像濃度：1.5、また、10℃、15%RHの低温低温、28℃、85%RHの高温高温などの環境によらず安定した画像濃度を示した。また、スリーブゴーストは観察されなかった。

【0142】〔用いた現像剤〕

1) トナー粒子の製造

ポリエステル樹脂（ビスフェノールAエチレンオキシサイ

(17)

特開平11-71521

ド付加物とテレフタル酸との縮合物100重量部、 $M_n = 3000$ 、 $M_w = 9000$)と、マゼンタ色材(C. I. ピグメント・レッド57. 1)4部とを溶融・混練し、粉碎し、分級して、平均粒子径 $8\mu m$ のトナーを得た。

【0143】2) 外添剤の潤滑離型材料処理

反応性シラン化合物として、テトライソシアネートシラン20部と、変性シリコンオイルとして、アミノ変性シリコンオイル(商品名「TSF4702」反応基量:1600、粘度:500cs:東芝シリコン社製)20部とを酢酸エチル300部に攪拌混合し、潤滑離型材料を得た。湿式法酸化チタンとして硫酸法で製造された平均粒径15nmのルチル型酸化チタン(商品名「MT-150A」:テイカ社製)100gに上記潤滑離型材料100部を添加し、10分間攪拌した後、ろ過し、100℃で10分間熱風乾燥し、表面に潤滑離型膜を被覆した酸化チタンを得た。

【0144】上記トナー粒子100部に、潤滑離型材料で処理した上記酸化チタン1.2部を添加し、ヘンシェルミキサーで混合しトナー粉末を得た。キャリアとして、含フッ素アクリル系樹脂で被覆した平均粒径 $50\mu m$ の鉄粉を用い、上記トナー粉末をトナー濃度が8重量%になるように混合して現像剤を作製した。

【0145】比較例3

実施例3で用いた潤滑離型材料の代わりに、フェノール樹脂100部、結晶性グラファイト70部、カーボンブラック30部、メタノール100部、イソプロピルアルコール300部をサンドミルを用いて常温にて5時間分散した。得られた分散液をイソプロピルアルコールで希釈し潤滑離型材料とした。得られた潤滑離型材料をスプレー法により直径20mmのアルミニウム製現像スリーブ基体上に $7\mu m$ の厚さに塗布し、次いで熱風乾燥炉により150℃、60分間加熱し、硬化皮膜を形成し、現像スリーブを作製した。また、実施例3と同様の方法によって摩擦帯電電荷、画像濃度、及びスリーブゴーストを評価した。

【0146】トナーの摩擦帯電電荷: $15\mu C/g$ 、画像濃度:1.0~1.2程度であり、また環境により画像濃度の変動が大きかった。

【0147】このように、現像スリーブの表面を潤滑離型膜で被覆することにより、現像スリーブの摩耗性やキャリアやトナーの付着性が低減され現像特性が改善されることが明らかとなった。

【0148】実施例4

1) 潤滑離型材料の調製

反応性シラン化合物として、テトライソシアネートシラン20部、光硬化性シリコン樹脂(商品名「UVHC8553」:東芝シリコン社製)10部、変性シリコンオイルとして、アミノ変性シリコンオイル(商品名「XF42-B2204」反応基量:1600、粘

度:1000cs:東芝シリコン社製)20部、ジフェニルシリコンオイル100部を酢酸エチル400部に混合攪拌し、潤滑離型材料を得た。

【0149】2) 定着ベルトの作製

鉄製のコアの外周面に $500\mu m$ のシリコンHTVゴムと $30\mu m$ のフッ素ゴムが被覆されている加熱定着ロールと、低摩擦シートとして中興化成工業社製のテフロンを含浸させたガラス繊維シート「FGF-400-4」が被覆されている押圧パッドとを備えている熱硬化性ポリイミドからなるエンドレスベルトからなる定着器を用意した。なお、エンドレスベルトの内側には、予めプライマー処理を施してある。このエンドレスベルトの内面に、上記潤滑離型材料をディップコートして、風乾後、120℃で10分間オープンで加熱処理して、その後120W/cm²、1分間紫外線照射装置で硬化反応を行なわせ、膜厚が約 $1\mu m$ の潤滑離型膜を設けた。

【0150】3) 特性評価

潤滑離型膜形成前後にて、その駆動トルク(潤滑剤なし)を比較した。処理前は駆動トルクが $8\sim 9kg\cdot cm$ 程度であったが、エンドレスベルトの内面に潤滑離型膜を形成することにより駆動トルクは $4kg\cdot cm$ 前後まで低減することができた。エンドレスベルトの内面(押圧パッドとの摺動面)に潤滑離型膜を設けず、表面がポリイミドの場合には初期(時間0Hour)には、150℃(定着温度)/25℃(室温)のトルクがそれぞれ $3.1kg\cdot cm/4.6kg\cdot cm$ であったものが、約80時間動作させることにより $4.2kg\cdot cm/7.8kg\cdot cm$ まで増大した。

【0151】これに対して、エンドレスベルトの内面に上述の処理を施した場合には、初期的に150℃/25℃のトルクが $2.5kg\cdot cm/3.5kg\cdot cm$ と改善され、しかも100時間の動作後においても $3.2kg\cdot cm/4.4kg\cdot cm$ と経時的な変化が小さかった。

【0152】本発明では、エンドレスベルト内面に潤滑離型膜が形成されたことにより固定部材としての押圧パッドとの駆動トルクが低減され、定着ロールとエンドレスベルトのスリップが起らず、定着動作時に画像のずれが発生しなかった。

【0153】比較例4

実施例4の潤滑離型材料の代わりに、離型剤としてジメチルシリコンオイル(商品名「TSF451」粘度:100cs:東芝シリコン製)を供給(1~5マイクロリットル/A4用紙サイズ=以下、単に「A4」と表記する)する以外は、実施例4と同様にして定着ベルトを作製し、特性評価を行った。エンドレスベルトの内面にジメチルシリコンオイルを供給することにより150℃(定着温度)/25℃(室温)のトルクが、それぞれ $3.3kg\cdot cm/4.6kg\cdot cm$ であったものが、約80時間動作させることにより $4.0kg\cdot cm$

(18)

特開平11-71521

／5.7kg・cmまで増大した。

【0154】実施例5

1) 潤滑離型材料の作製

反応性シラン化合物として、テトライソシアネートシラン20部、熱硬化性シリコン樹脂（商品名「PHC587」：東芝シリコン社製）20部、変性シリコンオイルとして、アミノ変性シリコンオイル（商品名「XF42-B2204」反応基量：1600、粘度：1000cs：東芝シリコン社製）20部、ジメチルシリコンオイル（商品名「TSF451」粘度：300cs）100部を酢酸エチル500部に混合、攪拌し潤滑離型材料を調製した。

【0155】2) 定着ロールの作製

ロール芯金を挿入した内面鏡面仕上げの円筒状金型内に両末端ビニルジメチルシリキシル基封鎖のジメチルポリシロキサン（重合度：500、ビニル価：0.0053mol/100g）100部、結晶性シリカ（平均粒径5μm）35部、オルガノハイドロジェンポリシロキサン（重合度：17、Si-H当量：0.00528mol/g）3.1部、白金触媒（Pt濃度1%）0.2部、及び反応制御剤として1-エチル-1-シクロヘキサノール0.1部を混合しシリコンゴム組成物を調製した。

【0156】アルコキシシラン系のプライマーを塗布したロール芯金を挿入した、内面鏡面アルコキシシラン系のプライマーを塗布した得られた組成物を真空脱泡した後射出成形機を用いて注入し、150℃で10分間加熱硬化させ、その後200℃で4時間二次加硫を行って、加熱定着用のゴムロールを得た。

【0157】得られたゴムロール表面に上記潤滑離型材料をディップコートして、風乾後、120℃で10分間オープンで加熱処理して、膜厚が約2μmの潤滑離型膜を設けた。

【0158】3) 特性評価

得られたゴムロールの硬度（JIS K 6301のAに準拠）を測定し、富士ゼロックス社製の電子写真方式の複写機「Vivace500」で、オフセットするまでの印字枚数を測定した。ゴム硬度は50であり、75万枚までオフセットは生じなかった。また、オイルによる画質劣化やOHPなどの透過性の低下も認められなかった。

【0159】また、本発明の潤滑離型膜を表面に被覆した定着ロールに、さらにジメチルシリコンオイル（商品名「TSF451」粘度：100cs：東芝シリコン製）などを外部からわずかに供給（1～5マイクロリットル/A4）することにより、100万枚程度までオフセットは生じなかった。

【0160】実施例6

1) 潤滑離型材料の作製

反応性シラン化合物として、メチルシリルトリイソシア

ネート20部、熱硬化性シリコン樹脂（商品名「TSF451」：東芝シリコン社製）20部、ジメチルシリコンオイル（粘度：300センチストークス）100部を酢酸エチル500部に混合、攪拌し潤滑離型材料を調製した。

【0161】2) 定着ロールの作製

実施例5と同様の方法によって加熱定着用のゴムロールを得た。得られたゴムロール表面に上記潤滑離型材料をディップコートして、風乾後、130℃で30分間オープンで加熱処理して、膜厚が約3μmの潤滑離型膜を設けた。

【0162】3) 特性評価

得られたゴムロールの硬度（JIS K 6301のAに準拠）を測定し、富士ゼロックス社製の電子写真方式の複写機「Vivace500」で、オフセットするまでの印字枚数を測定した。ゴム硬度は45であり、71万枚までオフセットは生じなかった。また、シリコンオイルによる画質劣化やOHPなどの透過性の低下も認められなかった。

【0163】また、本発明の潤滑離型膜を表面に被覆した定着ロールに、さらにアミノ変性シリコンオイル（商品名「TSF4702」反応基量：1600、粘度：1000cs：東芝シリコン社製）などを外部からわずかに供給（1～5マイクロリットル/A4）することにより、100万枚程度までオフセットは生じなかった。

【0164】比較例5

実施例5で使用した潤滑離型材料のうち、熱硬化性シリコン樹脂、アミノ変性シリコンオイルの代わりに、アルコール変性シリコンオイル（商品名「TSF4750」反応基量：50、粘度：170：東芝シリコン社製）20部を用いた他は、実施例5と同様の方法により潤滑離型材料を調整した。これを用いて、実施例5と同様にして定着ロールを作製し、ゴムロール硬度と及びオフセットまでの印字枚数を測定した。ゴム硬度は45であったが、1000枚程度からオフセットを発生しはじめ、オフセットした定着ロール表面には、トナーが固着しているのが観察された。

【0165】比較例6

実施例6で使用した潤滑離型膜の代わりに、離型剤としてジメチルシリコンオイルを供給（20～30マイクロリットル/A4）する以外は、実施例5と同様にして定着ロールを作製し、ゴムロール硬度と及びオフセットまでの印字枚数を測定した。ゴム硬度は25であり、10万枚までオフセットは生じなかった。

【0166】・定着用部材の実施例及び比較例

実施例7

攪拌子をセットしたフラスコに、フッ素含有シリコン化合物として下記式（I）の化合物16.4部、下記式（II）の化合物5部、及びテトラメトキシシラン5.

(19)

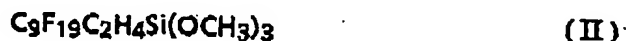
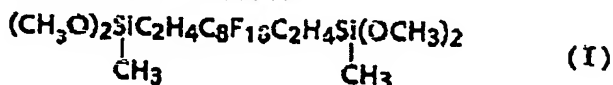
特開平11-71521

6部を入れ、溶剤としてイソプロピルアルコール200部、2-メチル-2-プロパノール500部を加えた。次に有機アルミニウム化合物としてアルミニウムトリセチルアセトネート2.2部を加えてよく攪拌し、これに1%塩酸水溶液を6.7部徐々に滴下した。滴下終

了後25℃に保温し7日間放置し、組成物溶液を調製した。

【0167】

【化4】



【0168】上記のようにして得られた組成物溶液に、さらに変性シリコンオイルとして分子片末端に水酸基を有するシラノール変性ジメチルシロキサン（東芝シリコン社製：XF3968）を20部混合し、塗布液を得た。一方、定着ロールとして、外径寸法が44mmの中空のアルミニウム芯金上にプライマーを介してシリカ含有のシリコンゴムを加硫接着し、さらにその後、円筒研削盤で外径研磨仕上げを行って厚さ4mmの弾性層を形成し、さらにその上に導電性付与剤が添加されているシリコンゴム溶液を浸漬塗布した後、加熱硬化して厚さ20μmの導電層を形成させた。このロール上に前記塗布液を浸漬塗布して、加熱乾燥し、厚さ10μmの離型層（離型膜）を設けて、定着ロールを作製した。

【0169】得られた定着ロールをデジタルカラー複写機Acolor935（富士ゼロックス社製）の加熱定着ロールと交換し、さらに、加熱定着ロール上にオイルを供給するシステムを取り除いて、図2のようなオイルレス定着仕様に改造し、定着試験を行った。この時、用いたトナーは、上記デジタルカラー複写機Acolor935（富士ゼロックス社製）用のブラック、シアン、イエロー、マゼンタの各トナーである。

【0170】定着試験は、加熱定着ロール1のトナーオフセット性およびロール上に接触する剥離爪のキズや摩耗による画質欠陥を評価した。なお、トナーオフセット性および画質欠陥の評価は、A4用紙を用いてフルカラー画像の定着処理を連続して実施し、オフセットが発生するまでの枚数（耐久性）、同時に画質欠陥発生までの枚数（耐久性）を調べることにより行った。結果としては、50万枚までオイルレスの定着で問題なかった。

【0171】また、加熱定着ロールと同様にして、加圧定着ロールの表面に離型層を作製し、上記使用したデジタルカラー複写機の加圧定着ロールと交換し、加熱、加圧ロール双方とも表面に上記離型層を有したロールと交換した場合も同様に評価した結果、50万枚以上の定着においても、なんら問題はなかった。

【0172】さらに、上記実験の後、本発明の潤滑離型層を表面に被覆した加熱定着ロールに、図1の従来の定着装置のようにジメチルシリコンオイルなどを外部からわずかに供給（1～2μl/A4、当該装置の標準量

としては30μl/A4）して耐久性を評価した結果、さらに100万枚以上（合計150万枚以上）の定着において問題が発生しなかった。結果をまとめて表1に示す。

【0173】比較例7

デジタルカラー複写機Acolor935（富士ゼロックス社製）の加熱定着ロールおよび、加圧定着ロールの表面からオイルを拭き取りそのまま用い、図2に示すオイルレス定着装置に改造した改造機で実施例7と同様な評価を行ったが、トナーオフセット性は1枚目から発生し、しかも用紙を分離爪で剥離できないほどロールに巻き付き、ジャムを引き起こした。また、上記理由により画質欠陥の評価ができなかったため、白紙のA3紙を通紙して、分離爪によるロールのキズを調べたが、250枚ほどで摩耗による深いキズが発生していた。ジメチルシリコンオイルを外部からわずかに供給（1～2μl/A4）した場合でも、トナーオフセットは10枚ほどで発生し、また分離爪によるロールのキズは800枚ほどで発生し、該キズによる画像欠陥が発生した。結果をまとめて表1に示す。

【0174】実施例8

硬化性シリコン樹脂（TSR117：東芝シリコン社製）20部、変性シリコンオイルとして、アミノ変性シリコンオイル（XF42-B2204：東芝シリコン社製）70部を酢酸エチル400部に混合攪拌し、さらにシラン化合物として、テトライソシアネートシラン20部を攪拌混合して塗布液を得た。これを実施例7と同様に導電層まで付加された加熱定着ロール上に浸漬塗布して、加熱乾燥し、厚さ8μmの離型層を設けて、定着用ロールを作製した。評価も実施例7と同様にオフセット性、画像欠陥の評価を行った。結果を表1に示す。

【0175】実施例9

アミノ変性シリコンオイル（東芝シリコン社製：TSF4702）16部と、アミノ基とアルコキシ基の2種の官能基を有した変性シリコンオイル（信越化学社製：XF-862）16部、硬化性シリコン樹脂（東芝シリコン社製：TSR160）5部、ポリエステル樹脂（東洋紡績社製：パイロン300）15部を酢酸エ

(20)

特開平11-71521

チル400部に十分溶解攪拌混合し、さらにイソシアネートシラン化合物として $\text{MeSi}(\text{NCO})_3$ 10.0部、 $\text{C}_9\text{F}_{19}\text{C}_2\text{H}_4\text{Si}(\text{NCO})_3$ 5部、テトライソシアネートシラン15部を添加攪拌し、塗布液を得た。これを実施例7と同様に導電層まで付加された加熱定着ロール上に浸漬塗布して、加熱乾燥し、厚さ12 μm の離型層を設けて、定着用ロールを作製した。評価も実施例7と同様にオフセット性、画像欠陥の評価を行った。結果を表1に示す。

【0176】実施例10.

カルボキシ変性シリコンオイル（信越化学社製：X-22-3710）16部と、アミノ基とアルコキシ基の2種の官能基を有した変性シリコンオイル（信越化学社製：XF-862）16部を酢酸エチル400部に攪拌混合し、さらにイソシアネートシラン化合物として $\text{C}_{18}\text{H}_{37}\text{Si}(\text{NCO})_3$ 26.0部と $\text{C}_9\text{F}_{19}\text{C}_2\text{H}_4\text{Si}(\text{NCO})_3$ 6部を添加攪拌し、塗布液を得た。これを実施例8と同様に導電層まで付加された加熱定着ロール上に浸漬塗布して、加熱乾燥し、厚さ3 μm の離型層を設けて、定着用ロールを作製した。評価も実施例8と同様にオフセット性、画像欠陥の評価を行った。結果を表1に示す。

【0177】実施例11.

アルコール変性シリコンオイル（東芝シリコン社製：TSF4750）20部とシリコンゴムとして1液型RTVゴム（信越化学社製：KE4895T）20部と、硬化性樹脂としてシリコンポリエステル樹脂（東芝シリコン社製：XR32-103）10部、さらに平均粒径3 μm のシリコン樹脂微粒子として（東芝シリコン社製：トスパール130）25部を酢酸エチル400部に十分に攪拌混合し、さらにアルコキシシラン化合物として $\text{CH}_3\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$ 40部を添加し、攪拌混合して塗布液を得た。これを実施例7と同様に導電層まで付加された加熱定着ロール上に浸漬塗布して、加熱乾燥し、厚さ8.5 μm の離型層を設けて、定着用ロールを作製した。評価も実施例7と同様にオフセット性、画像欠陥の評価を行った。結果を表1に示す。

【0178】実施例12.

シラノール変性シリコンオイルとして α 、 ω -ジヒドロキシポリジメチルシロキサンオイル（25℃で粘度が1000センチストークス）20部と、硬化性樹脂としてシリコンアクリル樹脂（東芝シリコン社製：TSR170）20部および、導電性付与剤として $\text{SnO}_2 - \text{In}_2\text{O}_3$ 固溶体粉末を10部を酢酸エチル460部に十分攪拌混合し、さらにシランカップリング剤として γ -（メタクリロキシプロピル）トリメトキシシラン（信越化学社製：KBM503）30.0部を添加し、攪拌混合して塗布液を得た。これを実施例7と同様に導電層まで付加された加熱定着ロール上に浸漬塗布して、加熱乾燥し、厚さ8 μm の離型層を設けて、定着用ロー

ルを作製した。評価も実施例7と同様にオフセット性、画像欠陥の評価を行った。結果を表1に示す。

【0179】実施例13.

シラノール変性メチルフェニルシリコンオイル（東芝シリコン社製：TSF431）15部、エポキシ基とポリエーテル基を有する変性シリコンオイル（信越化学社製：X-22-3667）15部、シリコン樹脂（東芝シリコン社製：TSR108）15部、同じくシリコン樹脂（東芝シリコン社製：TSR160）15部、さらにフッ素樹脂（住友3M社製：FX-3330）30部を酢酸エチル400部に十分攪拌混合し、さらにイソシアネートシラン化合物として $\text{MeSi}(\text{NCO})_3$ 10.0部と SiH 基を持つシラン化合物として $\text{MeHSi}(\text{OCH}_3)_2$ 5.0部、アルコキシシラン化合物として $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{11}\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$ 5.0部を添加し、攪拌混合して塗布液を得た。これを実施例7と同様に導電層まで付加された加熱定着ロール上に浸漬塗布して、加熱乾燥し、厚さ10 μm の離型層を設けて、定着用ロールを作製した。評価も実施例7と同様にオフセット性、画像欠陥の評価を行った。結果を表1に示す。

【0180】実施例14.

アミノ変性シリコンオイル（東芝シリコン社製：TSF4702）15部、カルボキシル基とポリエーテル基を有する変性シリコンオイル（東レダウコーニングシリコン社製：BY16-874）15部、ポリエステル樹脂（東洋紡績社製：バイロン200）15部、シリコン樹脂（東芝シリコン社製：TSR160）3部を酢酸エチル450部に十分攪拌溶解し、さらにシランカップリング剤としてトリメトキシビニルシラン25.0部と、イソシアネートシラン化合物としてテトライソシアネートシラン15.0部を添加し、攪拌混合して塗布液を得た。これを実施例7と同様に導電層まで付加された加熱定着ロール上に浸漬塗布して、加熱乾燥し、厚さ11 μm の離型層を設けて、定着用ロールを作製した。評価も実施例7と同様にオフセット性、画像欠陥の評価を行った。結果を表1に示す。

【0181】実施例15.

カルボキシ変性シリコンオイル（東レダウコーニングシリコン社製：SF8418）20部、アミノ基とポリエーテル基を有した変性シリコンオイル（信越化学社製：X-22-3939A）15部、シリコンポリエステル樹脂（東芝シリコン社製：XR32-A1612）20部、シリコンゴム（東レダウコーニングシリコン社製：SE9187）10部さらに平均粒径3 μm のシリコン樹脂微粒子として（東芝シリコン社製：トスパール130）10部を酢酸エチル400部に攪拌混合し、さらにイソシアネートシラン化合物として $\text{C}_{18}\text{H}_{37}\text{Si}(\text{NCO})_3$ 10.0部と $\text{C}_9\text{F}_{19}\text{C}_2\text{H}_4\text{Si}(\text{NCO})_3$ 6.0部、 $\text{C}_8\text{H}_{17}\text{Si}(\text{NCO})_3$ 1

(21)

特開平11-71521

0. 0部、メチルシリルトリイソシアネート20部を添加し、攪拌混合して塗布液を得た。これを実施例7と同様に導電層まで付加された加熱定着ロール上に浸漬塗布して、加熱乾燥し、厚さ10μmの離型層を設けて、定表1

着用ロールを作製した。評価も実施例7と同様にオフセット性、画像欠陥の評価を行った。結果を表1に示す。
【0182】
【表1】

	トナーオフセット性		画像欠陥	
	オイルレス	オイル微供給 (1~2 μl/A4)	オイルレス	オイル微供給 (1~2 μl/A4)
実施例7	50万枚以上	100万枚以上	50万枚以上	100万枚以上
# 8	"	"	"	"
# 9	"	"	"	"
# 10	"	"	"	"
# 11	"	"	"	"
# 12	"	"	"	"
# 13	"	"	"	"
# 14	"	"	"	"
# 15	"	"	"	"
比較例7	1枚目でオフセット	10枚目でオフセット	250枚 (白紙通過)	800枚で発生

【0183】実施例16~24.
厚み75μm、直径40mmのポリイミドのエンドレスベルト15の両面にプライマー処理（N-フェニル-α-アミノプロピルトリメトキシシラン：信越化学工業製 KBM573、膜厚0.2μm）し、さらに実施例8~16で使用した離型層の塗布液を浸漬塗布し、加熱処理して、エンドレスベルト表裏に約10μmの離型層を形

成した。これを図4に示す定着装置に装着してカラートナーから形成されたカラートナー像が載っている用紙を100mm/secの速度で通紙して、140℃の温度で画像を定着させた。評価も実施例7と同様にオフセット性、画像欠陥の評価を行った。結果を表2に示す。
【0184】
【表2】

(22)

特開平11-71521

表2

	トナーオフセット性		画像欠陥	
	オイルレス	オイル微供給 (1~2 μ l/A4)	オイルレス	オイル微供給 (1~2 μ l/A4)
実施例16	50万枚以上	100万枚以上	50万枚以上	100万枚以上
" 17	"	"	"	"
" 18	"	"	"	"
" 19	"	"	"	"
" 20	"	"	"	"
" 21	"	"	"	"
" 22	"	"	"	"
" 23	"	"	"	"
" 24	"	"	"	"
比較例7	1枚目でオフセット	10枚目でオフセット	250枚 (白紙通紙)	800枚で発生

【0185】実施例25~33.

直径32mmの鉄製のコアの外周面に1.5mmのシリコンHTVゴム層が設けられたロール上に実施例7~15で使用した塗布液を浸漬塗布し、加熱処理して、厚さ約15 μ mの離型層を有した加熱定着ロールを作製した。さらに実施例16~24で作製したエンドレスベルトを使用して図7の回転可能に配置された加熱定着ロール1と、前記加熱定着ロールに接触したまま走行可能に配置されたエンドレスベルト15と、前記エンドレスベルト15の内側に配置され、かつ前記エンドレスベルト15と前記加熱定着ロール1との間に、未定着トナー像8を保持する記録体7が通過可能なニップ部が形成され

るように、前記エンドレスベルト15を介して前記加熱定着ロール1を押圧する押圧パッド30とを備えてなる定着装置に装着した。カラートナーから形成されたカラートナー像が載っている用紙を100mm/secの速度で通紙して、前記加熱定着ロールの表面温度を140℃にして画像を定着させた。評価も実施例8と同様にオフセット性、画像のずれを含む画像欠陥の評価を行った。結果を表3に示す。また、エンドレスベルトの駆動トルクを初期と20万枚後測定し、離型層付与の効果を確認した。結果を表4に示す。

【0186】

【表3】

(23)

特開平11-71521

表3

	トナーオフセット性		画 像 欠 陥	
	オイルレス	オイル微供給 (1~2 μ l/A4)	オイルレス	オイル微供給 (1~2 μ l/A4)
実施例25	50万枚以上	100万枚以上	50万枚以上	100万枚以上
〃 26	〃	〃	〃	〃
〃 27	〃	〃	〃	〃
〃 28	〃	〃	〃	〃
〃 29	〃	〃	〃	〃
〃 30	〃	〃	〃	〃
〃 31	〃	〃	〃	〃
〃 32	〃	〃	〃	〃
〃 33	〃	〃	〃	〃
比較例7	1枚目でオフセット	10枚目でオフセット	250枚 (白紙通過)	800枚で発生

【0187】

【表4】

(24)

特開平11-71521

表4

	トルク (Kg・cm)			
	初 期		20万枚定着動作後	
	25℃ (室温)	150℃ (定着時)	25℃ (室温)	150℃ (定着時)
実施例25	3.5	2.5	4.6	3.3
〃 26	3.3	2.2	4.6	3.2
〃 27	3.0	1.9	4.0	2.8
〃 28	3.1	2.1	4.5	3.3
〃 29	3.3	2.5	4.5	3.2
〃 30	3.4	2.6	4.7	3.5
〃 31	3.3	2.5	4.9	3.9
〃 32	3.5	2.7	4.5	3.6
〃 33	3.1	2.2	4.0	3.0
離型膜なし	4.6	3.1	9.7	6.5

【0188】

【発明の効果】本発明によれば、潤滑離型材料を構成する反応性シラン化合物が基体と化学反応し潤滑離型膜を形成することにより、基体との間に強い化学結合が結ばれ、シリコン材料が持っている潤滑性、低付着性（離型性）、耐熱性、材料安全性などの機能性を最大限発揮させながら、逆にシリコン材料の欠点である他部材への接着性（低付着性）の低さを克服することができる。また、潤滑離型材料中にあらかじめ反応性シラン化合物と反応するシリコンオイルが混入されているため、反応性シラン化合物とシリコンオイルとの反応により基

板との反応と同時に高潤滑性の離型膜を形成することができる。

【0189】液体潤滑剤の欠点は、他部材への汚染、皮膜形成能の低さ、潤滑性能の経時変化、環境依存などであり、固体潤滑剤の欠点は、成型加工性の低さ、高製造加工コスト、耐摩耗性、潤滑性能の低さなどであるが、本発明によれば、これらの欠点を克服することができ、逆に、液体潤滑剤の利点である高流動性、形状任意性、高加工性などと、固体潤滑剤の利点である皮膜形成能力、潤滑安定性、低摩耗性などを両立した潤滑離型膜を形成することができる。即ち、本発明の潤滑離型膜は、

(25)

特開平11-71521

反応性シラン化合物とシリコンオイルとの反応膜である潤滑離型膜により固体潤滑剤としての皮膜形成能を確保しながら、液体潤滑剤であるシリコンオイルの利点をも同時に発揮することができる。

【0190】さらに、本発明の潤滑離型膜には、他の離型剤、固体潤滑剤、及び導電性材料などを混入、併用することが容易であり、他の離型剤、固体潤滑剤を混入、併用することにより、さらなる潤滑離型性能の向上を図ることができ、離型剤として樹脂成分を混入することにより膜厚の制御も可能である。また、硬化性材料などを併用することにより膜の表面硬度を制御することもでき、導電性材料などの併用によりその表面抵抗など機能膜として必要とされる性能を容易に付加することができる。

【0191】さらに、用いる添加剤などの粒径、配合比により潤滑離型膜表面への析出程度を変化させることにより、膜の表面形状を自由に制御できる。これにより、他部材との接触面積の制御を可能とし、潤滑離型性能の向上や、逆に表面形状を利用した付着性制御、表面の光散乱を利用した光透過性などの光学特性をも制御可能とする。

【0192】また、本発明の潤滑離型膜は、その高潤滑性との部材との低付着性により、磁気記録材料表面の高潤滑膜として利用することができ、磁気記録媒体へのテクスチャ処理（磁気ヘッドの吸着を防ぐため表面に微少な凹凸を設けること）をすることなく、磁気ヘッドの接触による摩耗を防ぎながら、磁気ヘッドの近接を可能とし、従来の記録密度を遙にしのぐ特性を得ることができる。

【0193】本発明の潤滑離型材料は、塗工液として調製できるため、潤滑離型膜を形成する基体や成型品の形状を選ばず、また塗布あるいは含浸などの簡易な方法により低コストで、安全に、しかも低エネルギーで潤滑離型膜を形成できる。また、基体や成型品表面にあらかじめ活性処理を施すことにより各種表面材料への潤滑離型膜の形成が可能である。

【0194】また、本発明によれば、定着ロールにおいては、その離型層をオイルレスにしても剥離性が良好で、摩耗による画質の低下を引き起こさず、また定着ベルトにおいては、さらに安定的な走行性能を確保することができ、高品質の画像を安定して得られる定着用部材およびそれを用いた定着装置を提供することができる。また、定着ベルト内周面に押圧パッドを有する装置においては、その界面での摩擦力が小さくなり、定着ベルトのスリップが発生しなくなり、定着時の画像のずれや乱れを招くことなく、画像定着を円滑に行うことができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】従来の定着装置の一例を示す概略断面図である。

【図2】図1の定着装置からオイル供給装置を取り除いた、本発明の定着用部材を適用できるオイルレス定着装置を示す概略断面図である。

【図3】本発明の定着用部材を適用できるオイルレス定着装置の他の一例を示す概略断面図である。

【図4】実施例16～24で使用したオイルレス定着装置の概略断面図である。

【図5】実施例16～24で使用した定着装置の概略断面図である。

【図6】本発明の定着用部材を適用できる定着装置の他の一例を示す概略断面図である。

【図7】実施例25～33で使用したオイルレス定着装置の概略断面図である。

【図8】実施例25～33で使用した定着装置の概略断面図である。

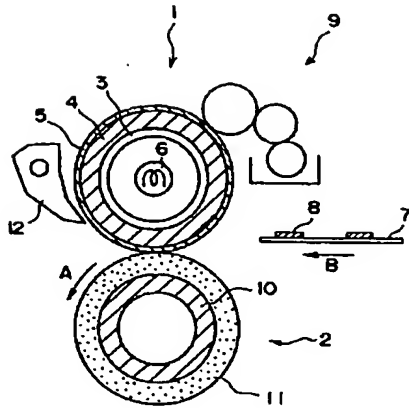
【符号の説明】

- 1：加熱定着ロール、
- 2：加圧定着ロール、
- 3：中空ロール（ロール状基体）、
- 4：ゴム弾性層、
- 5：離型層、
- 6：ヒーター、
- 7：記録体、
- 8：未定着トナー像、
- 9：オイル供給装置、
- 10：芯金ロール、
- 11：耐熱弾性体、
- 12：剥離爪、
- 13、14：支持ロール、
- 15：エンドレスベルト、
- 16：加熱体、
- 17：ヒーター基板、
- 18：発熱体、
- 19：駆動ロール、
- 20：従動ロール、
- 21：加圧定着ロール、
- 22：オイル供給パッド、
- 25、26：分離ロール、
- 27：加圧ロール、
- 28：搬送ベルト、
- 29、29'：搬送ロール
- 30：押圧パッド、
- 31：支持体、
- 32：弾性体、
- 33：基材、
- 34：ベルト走行ガイド

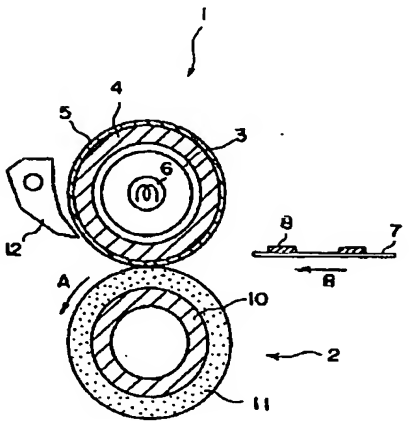
(26)

特開平11-71521

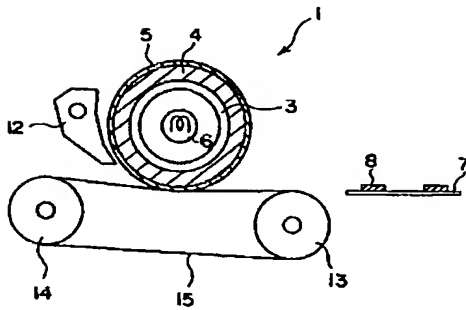
【図1】



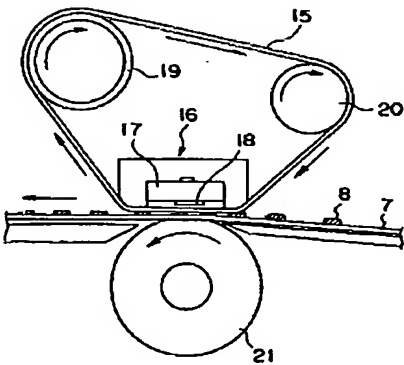
【図2】



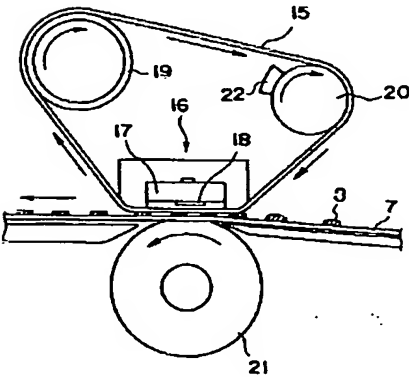
【図3】



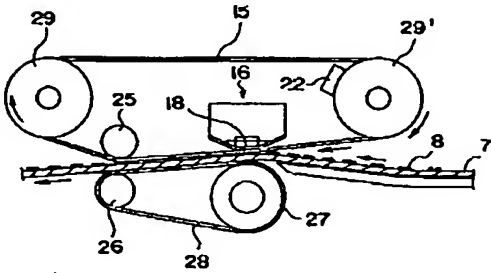
【図4】



【図5】

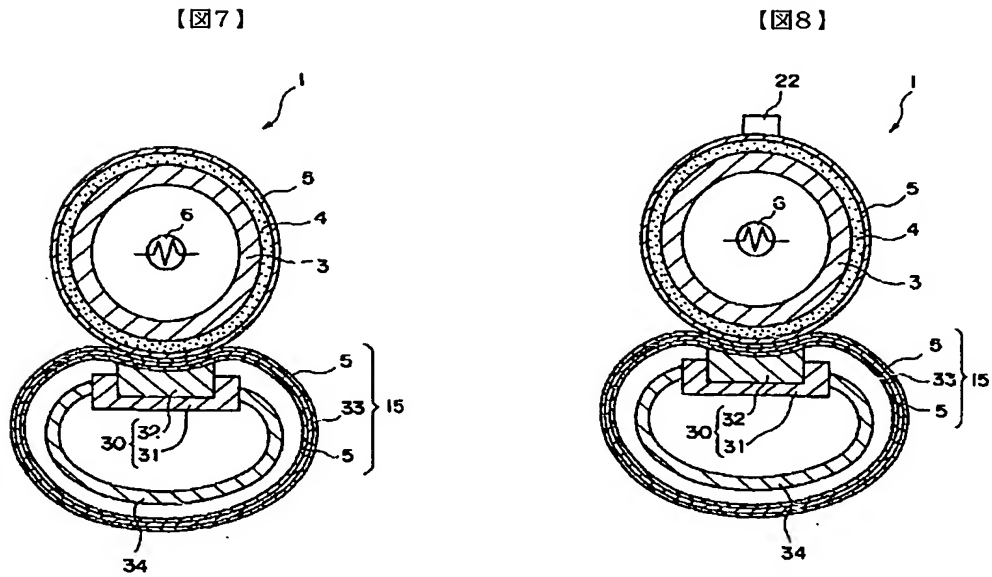


【図6】



(27)

特開平 11-71521



フロントページの続き

(51)Int.Cl. ⁶	識別記号	F I	
C O 9 D 5/00		C O 9 D 183/04	
183/04		C 1 0 M 107/50	
C 1 0 M 107/50		109/02	
109/02		B 4 1 M 5/26	U
// C 1 0 N 40:36			

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☒ FADED TEXT OR DRAWING
- ☒ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☒ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☒ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.